



Ana Catarina Mouta Félix

Licenciada em Engenharia das Energias Renováveis

Enriquecimento de “*biochars*” e carvões ativados com Fósforo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Bioenergia

Orientador:

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL

Coorientadora:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento da FCT-UNL

Coorientadora:

Professora Doutora Isabel Fonseca, Professora Associada da FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Ana Luísa Fernando (FCT-UNL)

Arguente: Professora Doutora Ana Cristina Queda (ISA-UL)

Vogal: Professor Doutor Nuno Lapa (FCT-UNL)

Ana Catarina Mouta Félix

Licenciada em Engenharia das Energias Renováveis

**Enriquecimento de “*biochars*” e carvões
ativados com Fósforo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Bioenergia

Orientador:

Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL

Coorientadora:

Doutora Maria Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento da FCT-UNL

Coorientadora:

Professora Doutora Isabel Fonseca, Professora Associada da FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Ana Luísa Fernando (FCT-UNL)

Arguente: Professora Doutora Ana Cristina Queda (ISA-UL)

Vogal: Professor Doutor Nuno Lapa (FCT-UNL)

Enriquecimento de “*biochars*” e carvões ativados com Fósforo

© Ana Catarina Mouta Félix

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha avó

Aos meus

“However difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at”
Stephen Hawking

Agradecimentos

Agradeço a todos que fizeram parte desta inesquecível experiência, sem os quais não teria sido possível realizar esta dissertação. Em primeiro lugar ao meu orientador Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, e às coorientadoras Doutora Maria Bernardo, Investigadora de pós-doutoramento da FCT-UNL, e Professora Doutora Isabel Fonseca, Professora Associada da FCT-UNL, pela oportunidade, pelo apoio, dedicação e orientação ao longo do decorrer deste trabalho.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Presidente do DCTB da FCT-UNL, pela oportunidade de ter frequentado o mestrado e por toda a disponibilidade ao longo destes dois anos.

Ao Diogo Dias por toda a ajuda e pelo conhecimento partilhado no decorrer deste trabalho. Agradeço também pela amizade e pelos momentos de boa disposição constante.

À Elena Surra, por todo o apoio, companhia e sobretudo pela amizade. Obrigada do fundo do coração.

Aos meus colegas Alexandre e Nuno pela boa disposição, ajuda e companheirismo constantes no laboratório.

À Carolina, ao Miguel e ao João, por todos os momentos agradáveis que proporcionaram nesta fase.

Aos meus colegas de mestrado, pelo companheirismo e apoio demonstrado no decorrer do mestrado.

À Dona Palminha, Dona Rita e Dona Rosa, pelo apoio prestado no decorrer dos trabalhos em laboratório.

À minha avó, mesmo já não estando presente neste último ano, munuiu-me de valores ao longo da vida, e incentivos contantes, para eu chegar até aqui e para todos os desafios que se seguem. Se não tivesse herdado a sua força e perseverança todo este ano teria sido insuportável.

Aos meus pais, aos quatro, sem cada um deles na minha vida, sem o apoio e motivação eu não seria quem sou hoje. Obrigada por todo o amor incondicional.

Ao João, por todo o apoio, pela cumplicidade e compreensão, por fazer tudo ter valido a pena até aqui e sobretudo por ter o dom de ao longo destes anos tornar os meus dias maus em bons e os bons em épicos.

Aos meus irmãos por me tornarem mais forte e me ajudarem sempre a ver vida por outra perspetiva.

À minha família: avós, tios e primos.

À Cátia, à Maria, à Patrícia, à Maria João, ao Mini e ao Jorge por compreenderem a ausência, pelo apoio e por serem os amigos que eu tenho a possibilidade de chamar de família, obrigada por fazerem parte.

A todos, o meu bem-haja.

Este trabalho de investigação contou com o apoio da unidade de investigação “Laboratório Associado para a Química Verde - Tecnologias e Processos Limpos – LAQV”, financiado por fundos nacionais da FCT/MEC (UID/QUI/50006/2013) e cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020 (POCI-01-0145-FEDER-007265).

Resumo

Na presente dissertação foram utilizados *biochars* e carvões ativados produzidos por gasificação e pirólise, a partir de resíduos agrícolas e florestais.

Os dois *biochars* obtidos através do processo de pirólise, CP1 e CP2 tiveram como matérias precursoras a acácia mimosa (*Acacia dealbata*) e podas de vinha, respetivamente. Os materiais CP1 e CP2 foram submetidos a ativação física, originando os carvões ativados CP1_CO2 e CP2_CO2.

Através da co-gasificação de casca de arroz e carolo de milho obteve-se o *biochar* CG1, enquanto que da co-gasificação de casca de arroz e cepo de eucalipto obteve-se o *biochar* CG2.

Os materiais de partida, os *biochars* e os carvões ativados foram caracterizados através de ensaios físicos, químicos e texturais.

O elemento presente em maior concentração, em todos os materiais (precursores e carvões), foi o Si, seguido do K e Ca.

Relativamente à caracterização textural, o *biochar* de co-gasificação CG1 apresentou a maior área específica entre todos os *biochars*, com um valor de 169 m²/g. Entre os carvões ativados fisicamente, a amostra CP2_CO2 apresentou a maior área específica, com um valor de 748 m²/g.

Os estudos de adsorção de fosfato compreenderam a avaliação do efeito (i) do pH inicial, (ii) razão da massa de *biochar*/volume de solução de fosfato (razão S/L) e (iii) o tempo de contacto.

O *biochar* CG1 apresentou a maior capacidade de adsorção, com um valor de 12,1 mg P/g *biochar*, e uma eficiência de remoção de 12,2 % com as condições de ensaio otimizadas (pH inicial = 7; razão S/L = 1 g/L; concentração inicial de fósforo = 100 mg P/L; tempo de contacto = 96 horas).

No estudo cinético, o melhor ajuste foi conseguido com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Entre os dois *biochars* de pirólise, a capacidade de adsorção de CP1 foi superior à da amostra CP2, com valores de q_e de 10,5 mg P/g_{adsorvente} e 6,53 mg P/g_{adsorvente}, respetivamente. Relativamente aos *biochars* de gasificação, a capacidade de adsorção de CG1 foi superior à de CG2, com valores de q_e de 11,9 mg P/g_{adsorvente} e 8,57 mg P/g_{adsorvente}, respetivamente.

Foi possível, assim, converter-se resíduos agrícolas e florestais em materiais de carbono que podem ser utilizados na recuperação de fosfatos a partir de soluções aquosas.

Palavras-chave:

Biochar; Carvão ativado; Fósforo; Resíduos agrícolas; Resíduos florestais.

Abstract

Biochars and activated carbons produced through the gasification and pyrolysis of agricultural and forest wastes were used in this work.

The two biochars obtained through pyrolysis process, CP1 and CP2 had acacia (*Acacia dealbata*) and vine pruning as precursor materials, respectively. CP1 and CP2 were submitted to physical activation, originating CP1_CO2 and CP2_CO2 activated carbons.

CG1 biochar was obtained through the co-gasification of rice husk and corn cob, while CG2 biochar was obtained through the co-gasification of rice husk and eucalyptus stumps.

Raw materials, biochars and activated carbons were characterised by physical, chemical and textural assays.

The element that presented the highest concentration in all the materials (raw materials and carbon materials) was Si, followed by K and Ca.

Concerning the textural characterisation, the co-gasification biochar CG1 presented the highest specific area among all the biochars, with a value of 169 m²/g. Among the physically activated carbons, CP2_CO2 sample showed the highest specific area, with a value of 748 m²/g.

The adsorption studies of phosphate comprised the effect assessment of (i) the initial pH, (ii) ratio of biochar mass/volume of phosphate solution (S/L ratio) and (iii) contact time.

CG1 biochar showed the highest adsorption capacity, with a value of 12.1 mg P/g biochar and a removal efficiency of 12.2 % under optimized conditions (initial pH = 7; S/L ratio = 1 g/L; initial phosphorus concentration = 100 mg P/L; contact time = 96 hours).

In the kinetic study, the best fit was obtained with the pseudo-second order kinetic model. Among the two pyrolysis biochars, the adsorption capacity was higher for CP1 than for CP2, with q_e values of 10.5 mg P/g_{adsorbent} and 6.53 mg P/g_{adsorbent}, respectively. Concerning the gasification biochars, the adsorption capacity was higher for CG1 than for CG2, with q_e values of 11.9 mg P/g_{adsorbent} and 8.57 mg P/g_{adsorbent}, respectively.

Hence, it was possible to convert agriculture and forest wastes into carbon materials that can be used in the recovery of phosphates from aqueous solutions.

Keywords:

Activated carbon; Agricultural wastes; Biochar; Forest wastes; Phosphorus

Índice geral

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Biomassas precursoras	2
1.2.1. Resíduos gerados das podas de videira	2
1.2.2. Acácia Mimosa	3
1.2.3. Casca de arroz	4
1.2.4. Carolo de milho	5
1.2.5. Cepos de eucalipto	6
1.3. Fósforo (P)	6
1.3.1. Ciclo do fósforo	7
1.3.2. Eutrofização	9
1.3.3. Recuperação e reutilização do P	11
1.4. Valorização termoquímica de biomassa	12
1.4.1. Pirólise	12
1.4.2. Gasificação	13
1.4.3. Material carbonizado (<i>biochar</i>)	13
1.5. Processos de ativação para produção de carvões ativados	15
1.5.1. Ativação física	15
1.5.2. Ativação química	15
1.6. Adsorção e dessorção	16
1.6.1. Cinéticas de adsorção	16
1.6.2. Adsorção de P no meio líquido	18
1.6.1. Dessorção de P no meio líquido	19
1.7. Objetivos	21
1.8. Inovação e originalidade da presente dissertação	21
2. Materiais e métodos	23
2.1. Biomassas, <i>biochars</i> e carvões ativados	23
2.2. Caracterização da biomassa de podas de vinha	24
2.2.1. Análise próxima	24
2.2.2. Análise elementar	25
2.2.3. Análise mineral	26
2.2.4. Análise termogravimétrica	26

2.3. Condições de produção dos <i>biochars</i> – CP1, CP2, CG1 e CG2.....	26
2.4. Condições de produção dos carvões ativados – CP1_CO2 e CP2_CO2.....	28
2.5. Caracterização dos materiais de carbono (<i>biochars</i> e carvões ativados)	29
2.5.1. Análise próxima.....	29
2.5.2. Análise elementar	30
2.5.3. Análise mineral	30
2.5.4. Análise termogravimétrica.....	30
2.5.5. Determinação do pH _{pzc}	31
2.5.6. Caracterização textural	31
2.6. Ensaio de adsorção de P	32
2.6.1. Estudo do efeito do pH do meio	33
2.6.2. Estudo do efeito da razão Sólido/Líquido (S/L)	33
2.6.3. Efeito do tempo de contacto - Estudo cinético	33
2.6.4. Estudos pós-adsorção de P	33
2.6.4.1. Caracterização ecotoxicológica.....	34
2.7. Ensaio de dessorção de P.....	35
3. Resultados e discussão.....	37
3.1. Caracterização dos materiais de partida	37
3.1.1. Análise próxima.....	37
3.1.2. Análise elementar	38
3.1.3. Análise mineral	38
3.1.4. Análise termogravimétrica.....	39
3.2. Rendimento de produção do <i>biochar</i> – CP2.....	41
3.3. Rendimento de produção dos carvões ativados CP1_CO2 e CP2_CO2	42
3.4. Caracterização dos <i>biochars</i> e carvão ativado	43
3.4.1. Análise próxima.....	43
3.4.2. Análise elementar	44
3.4.3. Análise mineral	45
3.4.4. Análise termogravimétrica.....	46
3.4.5. Determinação do pH _{pzc}	47
3.4.6. Caracterização textural	48
3.5. Ensaio de adsorção de P	51
3.5.1. Estudo do efeito do pH do meio	51

3.5.2. Estudo do efeito da razão Sólido/Líquido (S/L)	55
3.5.3. Efeito do tempo de contacto - Estudo cinético	57
3.5.4. Estudos pós-adsorção de P	60
3.5.4.1. Caracterização ecotoxicológica.....	62
3.6. Ensaaios de dessorção de P.....	62
4. Conclusões.....	65
5. Propostas de trabalho futuro	67
6. Referências bibliográficas.....	69

Índice de figuras

Figura 1.1 - Ciclo do fósforo.....	9
Figura 2.1 - Perfil de carbonização da biomassa de podas de vinha	27
Figura 2.2 - Condição de ativação do CP1 (precursor: biomassa florestal com predomínio de acácia).....	28
Figura 2.3 - Condições de ativação do CP2 (precursor: podas de vinha)	29
Figura 3.1 - TGAs das amostras de podas de vinha (a) e casca de arroz (b)	40
Figura 3.2 - TGAs das amostras de carolo de milho (a) e cepo de eucalipto (b).....	41
Figura 3.3 - TGAs dos carvões CP1 (a) e CP1_CO2 (b)	46
Figura 3.4 - TGAs dos carvões CP2 (a) e CP2_CO2-2 (b)	47
Figura 3.5 - TGAs dos <i>biochars</i> de gasificação CG1 (a) e CG2 (b).....	47
Figura 3.6 - Imagem SEM da amostra CP1 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espectro EDS (direita)	49
Figura 3.7 - Imagem SEM da amostra CP2 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espectro EDS (direita)	50
Figura 3.8 - Imagem SEM da amostra CG1 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espectro EDS (direita)	50
Figura 3.9 - Imagem SEM da amostra CG2 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espectro EDS (direita)	51
Figura 3.10 - Reta de calibração para a quantificação de fósforo	51
Figura 3.11 - Especificação do fósforo em função do pH do meio.....	52
Figura 3.12 - Efeito do pH na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos <i>biochars</i> CP1 e CP2, e pelo carvão ativado CP1_CO2 (S/L = 4; tempo de contacto = 24 h).....	53
Figura 3.13 - Efeito do pH na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos <i>biochars</i> CG1 e CG2 (concentração inicial = 100; S/L = 4; tempo de contacto = 24 h)	55
Figura 3.14 - Efeito da razão S/L na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos <i>biochars</i> CP1 e CP2 (concentração inicial = 100 mg P/L pH = 7; Tempo de contacto = 24 h)	56
Figura 3.15 - Efeito da razão S/L na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos <i>biochars</i> CG1 e CG2 para as cinco razões S/L (concentração inicial = 100 mg P/L; pH = 7; Tempo de contacto = 24 h)	57
Figura 3.16 - Estudo cinético de remoção de P pelos <i>biochars</i> CP1 (a) e CP2 (b) (concentração inicial = 100 mg P/L pH = 7; S/L = 1 g/L).....	58
Figura 3.17 - Estudo cinético de remoção de P pelos <i>biochars</i> CG1 (a) e CG2 (b) (concentração inicial = 100 mg P/L; pH = 7; S/L = 1 g/L).....	59
Figura 3.18 - Capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P dos <i>biochars</i> CP1, CP2, CG1 e CG2 para uma concentração inicial de P de 100 mg/L, razão S/L de 1 g/L e tempo de contacto de 96 h	61

Figura 3.19 - Quantificação de elementos dessorvidos durante os ensaios de adsorção de P com os *biochar* CP1, CP2, CG1 e CG2 (concentração inicial = 100 mg P/L, razão S/L de 1 g/L e tempo de contacto de 96 h) 61

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Principais características da pirólise lenta e gasificação	12
Tabela 1.2 - Matérias-primas utilizadas como precursores de <i>biochar</i>	14
Tabela 1.3 - Síntese de alguns estudos de adsorção de P em <i>biochars</i>	18
Tabela 1.4 - Síntese de alguns estudos de adsorção de P em carvões ativados e modificados.....	20
Tabela 2.1 - Principais propriedades do KH_2PO_4	24
Tabela 2.2 - Metodologia utilizada na análise próxima à biomassa.....	25
Tabela 2.3 - Metodologia utilizada na análise próxima dos <i>biochars</i> e carvões ativados.	30
Tabela 3.1 - Análise próxima dos materiais de partida	37
Tabela 3.2 - Análise elementar dos materiais de partida (bh).....	38
Tabela 3.3 - Análise mineral dos materiais de partida	39
Tabela 3.4 - Rendimento mássico das ativações dos <i>biochars</i> CP1 e CP2	42
Tabela 3.5 - Análise próxima dos <i>biochars</i> e carvão ativado	43
Tabela 3.6 - Análise elementar (bh) dos <i>biochars</i> e carvões ativados	44
Tabela 3.7 - Análise mineral dos <i>biochars</i> e carvão ativado CP1_CO2	45
Tabela 3.8 - pH no ponto de carga zero dos <i>biochars</i> e carvão ativado CP1_CO2.....	48
Tabela 3.9 - Parâmetros texturais dos <i>biochar</i> e carvões ativados.....	48
Tabela 3.10 - Resultados do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais do estudo cinético. Comparação dos resultados com dados publicados na bibliografia	60
Tabela 3.11 - Caracterização e classificação ecotoxicológica dos eluatos obtidos nos ensaios de adsorção de P.....	62
Tabela 3.12 - Percentagem de dessorção de fósforo pelos <i>biochars</i>	63

Lista de abreviaturas

- AAS** – Espectrometria de absorção atômica
- A_{BET}** – Área específica aparente (m²/g)
- ASTM** – *American Society for Testing and Materials*
- BET** – *Brunauer – Emmett – Teller*
- bh** – base húmida
- bs** – base seca
- C₀** – Concentração inicial de P (mg/L)
- CE₅₀** – Concentração efetiva que provoca 50 % de inibição da bioluminescência da *Vibrio fischeri*
- C** – Concentração final de P (mg/L)
- CF** – Teor de carbono fixo (% m/m)
- Cin** – Teor de cinza (% m/m)
- EN** – *European Standard*
- H** – Teor de humidade (% m/m)
- IBI** – *International Biochar Initiative*
- ICP-AES** – Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* na terminologia inglesa)
- ISO** – *International Organization for Standardization*
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- k_f** – Constante de pseudo-primeira ordem (1/h)
- k_s** – Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.h)
- LD** – Limite de detecção
- m** – Massa de carbonizado utilizada nos ensaios de adsorção
- m_{C1}** – Massa do cadinho sem tampa, tara a 550 ou a 750 °C (g)
- m_{C2}** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)
- m_{C3}** – massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550 ou a 750 °C (g)
- m_{H1}** – Massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g)
- m_{H2}** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g)
- m_{H3}** – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g)

MV – Teor de matéria volátil (% m/m)

m_{MV1} – Massa do cadinho com tampa tara a 900 ou a 950 °C (g)

m_{MV2} – Massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

m_{MV3} – Massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 900 ou a 950 °C (g)

p.ex. – Por exemplo

pH_{pzc} – *pH no ponto de carga zero (pH at the point of zero charge* na terminologia inglesa)

q_e – Capacidade de adsorção de P no equilíbrio (mg P/g *biochar*)

q_t – Capacidade de adsorção de P no tempo t (mg/g)

R – Eficiência de adsorção de P (%)

R² – Coeficiente de determinação

S/L – Razão Sólido/ Líquido (g/L)

SEM-EDS – Microscopia eletrônica de varrimento com espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (*Sacanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy* na terminologia inglesa)

TGA – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* na terminologia inglesa)

UT – Unidades de Toxicidade

V – Volume de solução de P utilizado durante os ensaios de adsorção (L)

V_{meso} – Volume de mesoporos (cm³/g)

V_{micro} – Volume de microporos (cm³/g)

V_{Total} – Volume total de poros (cm³/g)

WET – *Whole Effluent Test*

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A presente dissertação surge na sequência de um projeto em parceria com o Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP) e um outro em parceria com a Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional para a Energia e Geologia (UB-LNEG). O projeto com o ISEP enquadra-se no possível interesse que as podas de vinha apresentam relativamente à produção de *biochars* e carvões ativados, bem como à sua valorização como biofertilizantes, após o enriquecimento com fósforo (P). O projeto com o LNEG enquadra-se na valorização de *biochars* resultantes da gasificação de subprodutos de biomassas geradas em Portugal, tendo também como objetivo a sua valorização como biofertilizantes, após o enriquecimento com o mesmo macronutriente.

Assim, no âmbito da presente dissertação foi estudada a viabilidade da produção de *biochars* e, posteriormente, de carvões ativados, com o intuito de os enriquecer com um dos macronutrientes essenciais para o crescimento das plantas – o P. Pretende-se assim que estes carvões, além de serem aplicados no solo como corretivos orgânicos, desempenhem também a função de biofertilizantes.

O *biochar* é um material rico em carbono que tem recebido muita atenção nos últimos anos, devido ao seu potencial como fixador de carbono e corretivo de solos agrícolas. A incorporação de *biochars* no solo aumenta a capacidade de retenção de água e de nutrientes mobilizados pela água do solo, diminui a acidez do solo e melhora a eficiência na utilização de nutrientes pelas plantas (Krishna Veni et al., 2017; Parvage et al., 2013). Acresce ainda como vantagens o baixo custo de produção dos *biochars* associado ao facto das matérias-primas serem resíduos/subprodutos de biomassa de origem renovável, e as suas ótimas capacidades de adsorção.

Para realizar este estudo escolheu-se o macronutriente P, uma vez que além de ser essencial para o crescimento das plantas, é também considerado como uma matéria-prima crítica para a União Europeia (EU), estando incluída na sua lista de matérias-primas críticas, tal como a rocha fosfórica. O principal objetivo desta lista, atualmente constituída por 27 matérias-primas essenciais (European Commission, 2017a), é o de identificar as matérias-primas com elevado risco de escassez e grande importância económica, relativamente às quais o acesso é um fator de preocupação para a indústria europeia.

O P praticamente não existe no compartimento atmosférico, existindo maioritariamente na forma sólida, em rochas e sedimentos; encontra-se na natureza fundamentalmente na forma de fosfatos. Uma vez dissolvido pela água da chuva, é conduzido até aos rios e mares depositando-se irreversivelmente no fundo dos oceanos. Deste modo, é considerada pela referida lista como uma das matérias-primas mais importantes e escassas na litosfera, sendo que a taxa de dependência da UE relativamente às importações é de 100 %. O índice de substituição (calculado

separadamente pelos parâmetros “importância económica” e “risco de escassez” e que variam entre 0 e 1) tem valores de 0,91/0,91. De salientar que o valor 1 representa matérias-primas menos substituíveis e, portanto, com maior risco. Para o fosfato natural o índice de substituição chega mesma a ter valores de 1,0/1,0 (European Commission, 2017a).

Em contraste, a eutrofização causada pela descarga de P, através das águas residuais e dos escoamentos agrícolas, nos sistemas aquáticos é um problema ambiental global (Shepherd et al., 2016). A eutrofização conduz ao desenvolvimento acentuado de produtores primários (microalgas, macroalgas e plantas superiores) e à degradação química da qualidade da água. Em casos limite, a água de lagos e albufeiras pode deixar de ser adequada para usos humanos (recreio, rega, consumo animal, ou até mesmo produção de água para consumo humano).

Por forma a testar-se a retenção de P em *biochars* com características diferentes entre si, utilizou-se um *biochar* obtido por pirólise e dois por gasificação, provenientes de biomassas precursoras diferentes. Alguns destes *biochars* haviam já sido produzidos em trabalhos anteriores.

Salienta-se que o presente trabalho deu origem à submissão do seguinte trabalho para comunicação em painel (poster):

A. Félix, M. Bernardo, N. Lapa, F. Pinto, C. Delerue-Matos, I. Fonseca (2018), *Phosphorus Adsorption onto Biochars from Pyrolysis and co-Gasification of Agricultural Biowastes*, Book of extended abstracts of 13th International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR2018), 2-4 de outubro de 2018, Aveiro, Portugal.

1.2. Biomassas precursoras

1.2.1. Resíduos gerados das podas de videira

É conhecido o enorme relevo que a viticultura apresenta na agricultura, no ambiente, na economia e na sociedade em Portugal. Associado a este destaque, a importância de integrar as questões ambientais em todos os sistemas de gestão das organizações é fundamental, de forma a satisfazer as diversas necessidades socioeconómicas, com o intuito de otimizar a utilização dos recursos naturais e reduzir os impactes no ambiente. Em Portugal, a vinicultura, apesar de ser um setor tradicional, tem conseguido manter-se como um dos setores mais dinâmicos, no qual se aposta na requalificação e na reestruturação da vinha, de modo a obter-se uma melhoria da qualidade e incremento da competitividade na comercialização dos vinhos, em especial nos mercados internacionais (Freitas, 2014).

Em junho de 2017, o Instituto da Vinha e do Vinho indicou que a área de vinha plantada, em Portugal Continental, era de 188,88 mil hectares e que, na Região

Autónoma dos Açores e da Madeira, era de 1,7 e 1,05 mil hectares, respetivamente (Insituto da Vinha e do Vinho, 2017).

É também um dos setores que consegue garantir milhares de postos de trabalho em todo o país, desempenhando um papel crucial na impulsão das exportações e na promoção nacional. Isto traduz-se no facto do vinho se posicionar no terceiro lugar no *ranking* dos produtos mais produzidos em Portugal, relativamente à quantidade e valor, possuindo um grande impacto na economia do país (Freitas, 2014). No período de 2016/2017 foram produzidos 6,022 milhões hectolitros e consumidos 5,248 milhões de hectolitros de vinho, valores que demonstram o impacto económico que este setor tem em Portugal (Insituto da Vinha e do Vinho, 2017).

Em praticamente toda a Europa, a vinicultura assume também uma enorme importância, tendo sido registado pelo Eurostat, na sua edição de 2017, que a área total de vinha plantada na Europa, em 2015, foi de cerca de 3,23 milhões de hectares (Eurostat, 2017; Freitas, 2014; Insituto da Vinha e do Vinho, 2017)(Eurostat, 2017).

Ao longo do ciclo de produção da uva são originadas quantidades elevadas de resíduos lenhocelulósicos, essencialmente nos processos de pré-poda e poda, os quais podem ser aproveitados a nível energético. Esta biomassa é rica em diversos compostos na sua constituição, tal como polifenóis, os quais são ambicionados pela indústria alimentar, farmacêutica e cosmética. A lenhina pode ser hidrolisada para libertar compostos fenólicos aromáticos, como álcoois de baixo peso molecular, aldeídos e cetonas. É ainda possível extrair compostos voláteis, ácido láctico, ácido felúrico e cumárico. Relativamente aos resíduos verdes (maioritariamente folhas), que também resultam das podas, estes podem ter uma utilização diferenciada, consoante o seu grau de maturação; isto é, quando as folhas ainda são verdes possuem distintas propriedades medicinais; durante a senescência, o teor de flavonóides e carotenoides é mais elevado, sendo uma fonte natural de corantes que não necessitam de um período de experimentação para regular a sua utilização (Freitas, 2014).

1.2.2. Acácia Mimosa

Acacia é um género da família das leguminosas (*Leguminosae*), subfamília mimosóideas (*Mimosoideae*), que inclui cerca de 1200 espécies de árvores e arbustos, entre as quais cerca de 900 são originárias de África e da Austrália. As diferentes espécies podem apresentar folhas bipinuladas no estado juvenil, mantendo-se assim no estado adulto, ou então sendo rapidamente reduzidas a filódios. As flores são geralmente amarelas, dispostas em espigas ou capítulos globosos (Marchante, 2001).

Muitas das espécies de *Acacia* são árvores e arbustos com um crescimento rápido, elevada produção de sementes, que se acumulam em bancos de sementes muito numerosos, permanecendo viáveis no solo durante largos anos; apresentam uma

enorme longevidade no solo e com eficazes estratégias de dispersão (invasoras, 2014; Marchante, 2001).

A Acácia Mimosa (*Acacia dealbata*) é uma espécie invasora que prefere os ambientes frescos dos vales, zonas montanhosas, margens de cursos de água e vias de comunicação, sendo as suas sementes dispersas pela água, vento e sobretudo por animais, como pássaros e formigas. Outra das características que torna esta espécie invasora é o facto da sua germinação ser estimulada pelo fogo, isto é esta espécie apresenta uma enorme capacidade de eclodir depois do fogo. Outro aspeto negativo que esta espécie invasora apresenta é o facto de, quando se procede à sua erradicação de um terreno, poderão existir graves consequências, uma vez que permite, com maior facilidade, a regeneração de outras espécies exóticas, sendo assim necessário e essencial, na maioria das situações, aplicar uma recuperação com espécies nativas, de forma a evitar a invasão por outras espécies exóticas (Gil, 2017; invasoras, 2014; Marchante, 2001).

Esta espécie invasora encontra-se distribuída ao longo de Portugal Continental e também no arquipélago da Madeira, tendo fortes impactes nos ecossistemas e impactes económicos (invasoras, 2014). Deste modo, e tendo em conta todas as desvantagens desta espécie, apresenta-se como aspeto positivo a possibilidade desta invasora ser submetida a valorização energética e material.

1.2.3. Casca de arroz

O arroz é uma das culturas de maior importância no sector agrícola Europeu, sobretudo no território mediterrânico, e no mundo, sendo um dos alimentos mais consumidos em todo o globo terrestre. Portugal apresenta a quarta maior produção deste cereal na Europa; é o segundo cereal com a maior produção absoluta anual em território português; nos anos de 2014, 2015 e 2016, a sua produção apresentou um valor médio de 174 mil toneladas (Godinho, 2015; INE, 2016).

Sendo Portugal um grande produtor e consumidor de arroz, estima-se que, anualmente, se produzam, em média, 120 mil toneladas e que sejam consumidas cerca de 180 mil toneladas deste cereal. Tendo em conta estes quantitativos, obviamente que este cereal apresenta também uma significativa produção de resíduos sólidos, durante a sua produção e processamento, entre os quais se encontram a casca de arroz. Este é um subproduto suscetível de valorização energética, através de gasificação e pirólise, uma vez que possui um elevado potencial energético. Anualmente, a indústria do arroz gera cerca de 1,64 toneladas, por hectare, de casca de arroz (Carvalho, 2014). Esta é utilizada em aviários, rações para animais e como fertilizante.

O cultivo de arroz em Portugal é realizado por submersão, maioritariamente em terrenos aluvionares, junto às margens dos rios. As áreas de principal cultivo deste cereal são as zonas litorais, nomeadamente nas bacias hidrográficas dos rios

portugueses Sado e Mondego, ou na bacia hidrográfica do internacional rio Tejo (Almeida and Marques, 2013; Carvalho, 2014).

A casca de arroz é considerada um resíduo renovável, de natureza abrasiva, com elevada dureza e que apresenta boa resistência ao desgaste; possui uma elevada concentração em cinza, sendo um subproduto de fácil manuseamento. A composição deste resíduo depende bastante das características do solo e das condições de cultura, no entanto é constituído, em média, por celulose (35-50 % m/m), lenhina (25-30 % m/m) e hemicelulose (15-30 % m/m) (Carvalho, 2014; Gao et al., 2018).

Sendo a sílica o elemento dominante da casca de arroz (cerca de 15-24 % m/m), além da valorização térmica, este desperdício da atividade agrícola representa várias opções de valorização para produzir cinza rica em sílica (por calcinação) para utilizar em materiais de construção ou outras aplicações como suporte catalítico, adsorvente de poluentes (Lau et al., 2017; Madrid et al., 2012).

1.2.4. Carolo de milho

O milho, a par do arroz, é também uma das culturas de maior importância no sector agrícola, na Europa e no mundo. Portugal tem apresentado uma evolução da produção deste cereal ao longo do tempo. Atualmente, o milho é o cereal com maior produção absoluta anual no território português; nos anos de 2014, 2015 e 2016 apresentou um valor médio de produção de 812 mil toneladas (INE 2016).

Dada esta enorme quantidade de produção de milho, obviamente que durante o seu cultivo e o seu processamento são geradas elevadas quantidades de subprodutos, de entre os quais se encontra o carolo de milho. Em Portugal, estima-se que cerca de 140 mil toneladas de subprodutos correspondam ao carolo de milho (Reis, 2016).

Este subproduto é composto por cerca de 33 % (m/m) de celulose, 34 % (m/m) de hemicelulose e 17 % (m/m) de lenhina (Delgado, 2015).

Tendo em conta a elevada quantidade de áreas de plantação de milho em todo o mundo, tem-se verificado que a maior parte destes resíduos são muitas vezes queimados nos terrenos agrícolas, libertando CO₂ para atmosfera. Assim, existem várias alternativas para dar um novo fim a este subproduto, produzindo um produto alternativo acessível e sustentável, resultando num impacto benéfico a nível ambiental e económico. Este resíduo pode ser utilizado como combustível de forma a produzir energia; na indústria farmacêutica e agroquímica pode ser utilizado com excipiente; é uma fonte de fibra alimentar; pode ser aplicado na produção de carvão vegetal e carvão ativado; pode também ser utilizado em placas para a construção civil; entre outras aplicações (Cardoso, 2014).

1.2.5. Cepos de eucalipto

O género *Eucalyptus spp.* teve origem na Austrália, estando distribuído por diversos climas, desde os mais temperados aos mais tropicais. Em Portugal, a espécie de eucalipto mais abundante é o *Eucalyptus globulus*, originário da Tasmânia. Este foi introduzido em território português como árvore ornamental; no entanto, a sua madeira foi considerada um ótimo recurso para a construção e agricultura. Ao longo do tempo, esta espécie foi se expandindo, desempenhando, atualmente, um papel fundamental na indústria da pasta de papel, na qual Portugal foi um pioneiro (Lúcio, 2015).

Atualmente, o eucalipto é a espécie florestal que maior área ocupa em Portugal continental. De acordo com os resultados preliminares do 6º Inventário Florestal Nacional, realizado em 2013, o eucalipto ocupava cerca de 812 mil hectares do território português, no ano 2010. O eucalipto é composto por cerca de 40 a 50 % (m/m) de celulose, 16 a 17 % (m/m) de hemicelulose e 22 a 27 % (m/m) de lenhina (ICNF, 2013; Paiva, 2017).

Em território nacional são várias as empresas que trabalham na produção de pasta de papel e papel, como o grupo Altri, o grupo *The Navigator Company*, a Renova e a Europac. Estas empresas transformaram, em média, entre os anos de 2007 e 2016, cerca de 1,5 milhões de m³ de madeira de eucalipto com casca (CELPA, 2016).

É de verdadeira importância o cultivo do eucalipto em Portugal, uma vez que representa uma fonte de riqueza nacional, contribuindo para a dinamização da economia rural, sabe-se que as empresas associadas a esta indústria foram responsáveis por mais de 2400 postos de trabalho direto, entre os anos de 2007 e 2016 (CELPA, 2016). Este cultivo de eucalipto tem ainda uma importância ao nível da defesa do clima e do ambiente, uma vez que através dele são removidas da atmosfera grandes quantidades de carbono (CELPA, 2015).

Os cepos de eucaliptos correspondem à zona inferior do tronco (cerca de 20 cm acima do solo) e às raízes, sendo gerados aquando do último corte das árvores num povoamento. A sua composição é de algum modo similar ao tronco, embora apresentem geralmente uma forte contaminação com material inerte (solo), devido ao facto da maior parte da biomassa desta parte das árvores se encontrar inserida nos solos florestais (raízes).

1.3. Fósforo (P)

O P é um elemento de enorme importância, sendo um nutriente essencial nos sistemas vivos, contudo, é um elemento raro no universo. Este elemento é extremamente reativo e, portanto, nunca é encontrado como um elemento livre, existindo em várias rochas e minerais, sob a forma de ião fosfato. À medida que a rocha é erodida, o fosfato e outros iões são libertados.

Várias propriedades do P, na forma de fosfato, tornam-no vantajoso para sistemas biológicos, incluindo a instabilidade termodinâmica associada à estabilidade cinética, carga e estado de coordenação, e um estado de oxidação constante sob condições redox típicas. Tais recursos são especialmente críticos à formação de grandes polímeros informacionais (p.ex.: ácidos nucleicos), sendo assim de extrema relevância para a origem e desenvolvimento do início da vida (Pasek, 2008).

No planeta Terra, o P ocorre sobretudo na forma de fosfatos que são difundidos em baixas concentrações. Em termos evolutivos, este facto resultou numa vantagem de sobrevivência para vários organismos que conseguem conservar o fosfato.

Na atual biosfera da Terra, as plantas apresentam uma capacidade de absorção de fosfato através do solo, passando assim esse elemento ao longo da cadeia alimentar. Embora a maioria dos solos e rochas contenha fosfatos, estes estão em concentrações muito baixas. As rochas ricas em fosfato são raras, tendo sido formadas ao longo de milhões de anos a partir dos restos da vida aquática imobilizada no leito dos oceanos, surgindo à superfície da Terra por uma elevação tectónica para serem posteriormente erodidas e dissolvidas de volta no solo. Apesar da presença de minerais de fosfato, a maior parte do P na biosfera não está disponível para as plantas, uma vez que estas podem absorver apenas formas inorgânicas solúveis (Ferro et al., 2015).

1.3.1. Ciclo do fósforo

O P encontra-se presente no solo, integrando-se em substâncias orgânicas provenientes de resíduos vegetais, ou animais, e de células microbianas, tais como a fitina, as nucleoproteínas e respetivos ácidos nucleicos, fosfolípidos, glucolípidos, etc. Relativamente ao P mineral, este é composto por formas diretamente assimiláveis (iões fosfato presentes no solo), formas tornadas assimiláveis após adsorção (fosfatiões adsorvidos à superfície dos colóides) e formas não assimiláveis (fosfato tricálcico, hidroxiapatite, carbonato-apatite, entre outros (Robert G. Wetzel, 1975).

O fosfato tem ainda um papel essencial no metabolismo do ácido nucleico, na glicólise, no metabolismo ósseo, como regulador de processos biológicos, incluindo enzimas e recetores por fosforilação, como um tampão intracelular essencial e na libertação e armazenamento de energia (Ferro et al., 2015).

O P é um componente importante do material genético e das membranas celulares dos organismos vivos. Nas plantas, este nutriente está também relacionado com a fotossíntese, apresentando um papel essencial neste processo de conversão de energia solar em energia química. É ainda importante no que diz respeito à produção de sementes e frutas.

Estima-se que cerca de 15 milhões de toneladas de P são aplicados na agricultura, por ano, de modo a atender às necessidades das plantas relativamente a este elemento (European Commission, 2016; Zhang et al., 2016).

Uma das principais aplicações do fosfato mineral é na fertilização, tendo crescido a sua utilização ao longo dos anos, especialmente no período pós-2ª Guerra Mundial, na chamada “Revolução Verde”. Contudo, a rocha fosfatada não é ilimitada, apesar da humanidade estar dependente do fosfato para manter a produção de vários alimentos. Adicionalmente, o ciclo do fosfato não é um ciclo fechado, ou seja, após a sua utilização, o fosfato não regressa ao “estado” mineral, acabando por se perder no fundo dos oceanos (Ferro et al., 2015).

Ainda relativamente ao P existente no solo, as plantas necessitam de quantidades variadas deste elemento. Essa necessidade nutricional tem de ser providenciada pelos iões fosfato presentes na solução do solo; dessa maneira, há que ter atenção à solubilização das formas minerais insolúveis e à mineralização dos compostos orgânicos. A fertilização fosfatada pode ser significativa no aumento dos quantitativos referentes a qualquer um destes processos, ou fornecer até formas solúveis mais ou menos diretamente utilizáveis pelas plantas. No entanto, além dos processos controlados por microrganismos telúricos, existe ainda um outro processo microbiano: a imobilização de quantidades significativas de fósforo na biomassa microbiana. É importante referir ainda que os organismos edáficos influenciam igualmente os processos de oxidação no solo e de redução dos P no solo. Do conjunto de todos estes processos resulta um ciclo do P no solo, sendo este dependente da componente biológica e do comportamento do ácido fosfórico no meio edáfico, tendo em conta a natureza poliprótica do ácido. Portanto, a circulação do P nos ecossistemas terrestres é condicionada pela natureza do ecossistema em si, pelas plantas que nele se desenvolvem e pela dinâmica da exploração desse ecossistema, caso seja artificial (Robert G. Wetzel, 1975).

Relativamente à existência de P em meio aquático marinho, este elemento é classificado como elemento biolimitante, uma vez que é praticamente todo fixado na camada superficial dos sistemas aquáticos (zona fótica). Adicionalmente, em condições oxidantes e pH ligeiramente alcalino, o fósforo forma complexos insolúveis que precipitam nos sedimentos.

Além da origem geológica de P nas águas, a principal fonte deste elemento para os ecossistemas aquáticos corresponde ao que é transportado, sob a forma dissolvida e particulada, dos ecossistemas terrestres para os ecossistemas aquáticos, através dos rios e das escorrências superficiais (P de origem telúrica). As partículas que são arrastadas pelos rios e escorrências superficiais vão-se depositando, sob a forma de sedimentos, no fundo do oceano. Através de processos de *up-welling*, os nutrientes que se acumulam em profundidade podem ser trazidos até à superfície. No caso dos lagos e albufeiras, caso ocorra circulação da massa de água, devido à ação do vento e a inexistência de diferenças de densidade, a taxa de libertação de P, a partir dos sedimentos, tende a aumentar. Se as condições redox junto aos sedimentos forem redutores e o pH do meio líquido ligeiramente ácido, a libertação do P (*turnover*) a partir dos sedimentos é ainda maior (Robert G. Wetzel, 1975).

As trocas efetuadas através da interface dos sedimentos são reguladas por mecanismos relacionados com os equilíbrios entre os minerais e a água, processos de adsorção (principalmente troca iónica), interações do tipo redox, dependentes do oxigénio, e atividade de bactérias, fungos plâncton e invertebrados. A troca de P entre sedimentos e a água suprajacente é um dos componentes mais importantes do ciclo deste elemento nos ecossistemas aquáticos naturais.

A assimilação do P através da ingestão de partículas alimentares pelo zooplâncton herbívoro é considerável em determinadas alturas do ano. Durante a dejeção ocorre a libertação de nutrientes sob a forma de iões fosfato solúveis, e alguns compostos orgânicos de P e ião amónio. Parte desse P permanece nas partículas fecais que sofrem deposição nos sedimentos do ecossistema aquático, saindo da zona trofogenica. Os nutrientes que o zooplâncton liberta voltam rapidamente a ser assimilados pelo fitoplâncton (Robert G. Wetzel, 1975).

Na Figura 1.1 apresenta-se um diagrama geral do ciclo do P, no qual este elemento é conduzido dos compartimentos terrestres onde se encontra imobilizado, nas suas diferentes formas, para os oceanos, acabando por sedimentar. É devido ao movimento das placas tectónicas que as rochas do fundo do oceano são expostas à atmosfera, completando assim o ciclo. Por forma a completar-se um ciclo, são necessários cerca de 10^7 a 10^8 anos (Pimenta, 2012).

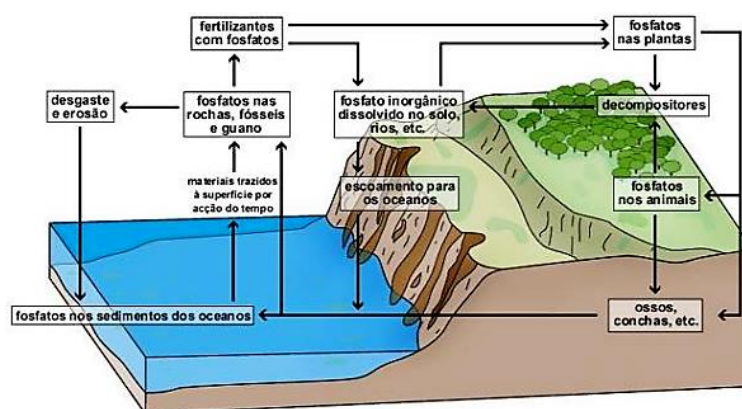


Figura 1.1 - Ciclo do fósforo (Fonte: Rodrigues, 2013)

1.3.2. Eutrofização

O P também tem inconvenientes associados, estando diretamente relacionado com a eutrofização das águas. Este processo modifica as propriedades químicas e biológicas de uma massa de água, em resultado da saturação de nutrientes no meio, podendo causar a diminuição da concentração de oxigénio dissolvido (European Commission, 2016).

O P é o fator limitante do crescimento vegetal, sendo que, tanto em ecossistemas terrestres como em aquáticos, quando existe uma elevada quantidade disponível deste

elemento, haverá uma maior disponibilidade para o crescimento dos produtores primários (Robert G. Wetzel, 1975).

O termo “eutrofia” refere-se, em geral, ao enriquecimento de um compartimento ambiental em nutrientes, o qual pode ser natural ou acelerado por ação humana. A eutrofização é um processo natural de envelhecimento das águas dos lagos ou albufeiras, provocado pela acumulação de matérias minerais e orgânicas transportadas por cursos de água, que a ele afluem, e por águas drenantes da bacia hidrográfica.

Este fenómeno desenvolve-se quando se verificam condições climatéricas favoráveis (temperatura elevada e radiação solar disponível) à atividade fotossintética acelerada. Nestas condições, ocorre o aumento da população algal, formando-se uma película verde na superfície das águas, verificando-se a degradação da qualidade da água relativamente à cor, sabor e cheiro, condições capazes de provocarem distúrbios ou ações tóxicas a organismos consumidores (Monteiro, 2004; Robert G. Wetzel, 1975).

Este incremento da concentração algal só termina quando os elementos limitantes desse mesmo crescimento se tornam limitantes, parando assim a sua evolução e consequente morte da população vegetal. A matéria orgânica morta deposita-se nos sedimentos. Nestas condições, organismos heterotróficos dos sedimentos tendem a aumentar a sua atividade e, consequentemente, aceleram o consumo de oxigénio. Criam-se condições de anoxia no fundo da massa de água, o que conduz à solubilização do P dos sedimentos para a massa de água. No processo de eutrofização em meio duceaquícola, o P é o fator limitante primário, no entanto em meio marinho é o azoto (N) que toma esse lugar (Monteiro, 2004; Robert G. Wetzel, 1975).

Contudo, o processo de eutrofização tem sido intensificado pelo Homem ao longo dos anos, acelerando o enriquecimento anormal das águas em elementos nutritivos, em que o P e o N são os mais importantes. As perturbações do equilíbrio biológico das águas devem-se às transformações ocorridas nas bacias hidrográficas que modificam a disponibilidade em nutrientes no meio, como por exemplo a utilização excessiva de adubos e pesticidas, bem como o aumento das descargas de águas residuais municipais não submetidas a tratamentos terciários (remoção de nutrientes) (Monteiro, 2004).

Outro inconveniente surge devido a uma segunda preocupação. Como se sabe, o fosfato natural resulta da exploração de rochas que contêm P. Contudo, as mesmas apresentam também, na sua constituição, outros elementos potencialmente tóxicos (considerados como impurezas), como por exemplo o cádmio (Cd), que muitas vezes está presente em concentrações elevadas. Geralmente as indústrias de fertilizantes procuram separar estes dois elementos, de forma a diminuir o Cd existente e a melhorar a qualidade dos fertilizantes fosfatados, de forma a evitar a contaminação do solo após a sua aplicação. O processo de eliminação deste elemento foca-se na utilização de temperaturas elevadas com a adição de um agente de cloração (Bouatba et al., 2016).

1.3.3. Recuperação e reutilização do P

Perante estes factos, nalgum momento será necessário agir, no sentido de se proteger este elemento, com o objetivo de se garantir um acesso futuro suficiente ao fosfato. Ter-se-á que se produzir alimentos em quantidades suficientes para alimentar uma população humana em crescimento acelerado e garantir a integridade ecológica.

Ao contrário do crude, o fosfato não se perde para a atmosfera, sendo teoricamente mais fácil a sua recuperação. Neste sentido, têm sido estudados tratamentos de águas residuais mais eficazes para se recolher o fosfato, antes da sua libertação nos ecossistemas hídricos (Ferro et al., 2015).

Uma outra medida, de cariz político e já referida anteriormente, foi a criação da lista de matérias-primas críticas para a UE, cujo principal objetivo é a identificação das matérias-primas com elevado risco de escassez de aprovisionamento e grande importância económica. Tratam-se, portanto, de matérias-primas cujo acesso fiável e livre às mesmas é um fator de preocupação para a indústria europeia e para as cadeias de valor. Esta preocupação particular com as matérias-primas essenciais é um domínio prioritário do Plano de Ação da UE para a Economia Circular (European Commission, 2017a).

A referida lista permite contribuir para incentivar a produção de matérias-primas essenciais na Europa, melhorando as atividades de reciclagem e, caso seja necessário, facilitar o lançamento de novas atividades relativas à exploração mineira. Permite ainda assimilar melhor de que forma se pode garantir a segurança do aprovisionamento de matérias-primas, graças à diversificação das fontes geográficas, por meio de extração, reciclagem ou das possibilidades de substituição (European Commission, 2017a, 2017b).

As matérias-primas essenciais têm uma enorme relevância económica para a UE, sendo vulneráveis à rotura do abastecimento e, em certos casos, a sua extração causa também importantes impactos ambientais. Devido a estas razões, a valorização das matérias-primas essenciais é um desafio que tem de ser superado na transição para uma economia circular; portanto, a gestão de resíduos apresenta um papel crucial neste tipo de economia (European Commission, 2015).

Tendo por base esta perspetiva da utilização e da importância do P na economia da UE e no mundo, é, portanto, tempo de agir, uma vez que este elemento é crucial para a vida. Têm de ser consideradas todas as perspetivas de recuperação e reutilização deste elemento químico, de modo a impedir-se que ele se perca desnecessariamente para os fundos oceânicos e que, quando utilizado, se consiga recuperar para futuras utilizações.

Neste contexto surge o presente trabalho, através do qual se pretende estudar uma nova possibilidade de recuperação deste nutriente através da adsorção em materiais de carbono, para uma posterior utilização como corretivos orgânicos e biofertilizantes em atividades agrícolas.

No presente estudo são desenvolvidos e utilizados novos materiais de carbono (*biochars*) a partir de biomassas nacionais, mas que se encontram bem distribuídas pelo mundo (podas de vinha; madeira de acácia; casca de arroz; carolo de milho; cepos de eucalipto). Foram também desenvolvidos alguns carvões ativados, com a perspectiva de se melhorar as propriedades texturais e adsorptivas dos *biochars*. Pretende-se que estes materiais tenham a capacidade de adsorver P, por forma a serem aplicados posteriormente em solos agrícolas.

1.4. Valorização termoquímica de biomassa

Os processos termoquímicos, como a pirólise, gasificação, carbonização hidrotérmica e torrefação, convertem biomassa em *biochar* e em biocombustíveis gasosos e líquidos.

Nesta secção são discutidos apenas os dois processos que originaram os materiais em estudo: pirólise lenta e gasificação. Na Tabela 1.1 apresentam-se as principais características de ambos os processos.

Tabela 1.1 - Principais características da pirólise lenta e gasificação

Processo	Gama de temperaturas (°C)	Tempo de residência da biomassa no reator	Rendimento de produção de <i>biochar</i> (% m/m)	Referência bibliográfica
Pirólise lenta	300-700	horas a dias	20 - 40	(Ahmad et al., 2014; Cha et al., 2016; Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017; Qian et al., 2015)
Gasificação	700 - 900	10 - 20 segundos a minutos	5-10	(Ahmad et al., 2014; Cha et al., 2016; Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017; Qian et al., 2015)

1.4.1. Pirólise

A pirólise ocorre na ausência de oxigénio, em gamas de temperaturas entre os 300 – 1200 °C (Cha et al., 2016; Tripathi et al., 2016). Durante a decomposição térmica, a celulose, hemicelulose e lenhina, em gamas de temperatura específicas, convertem-se em três produtos:

- Sólidos - conhecidos como *biochars*;
- Líquidos – designados por bio-óleos;
- Gasosos – mistura gasosa composta por H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves.

A pirólise pode-se dividir em lenta e rápida, dependendo da gama de temperaturas e tempo de residência da biomassa no reator. Na pirólise lenta, os tempos de residência

são mais longos (de horas até dias), as taxas de aquecimento são mais lentas (0,01 – 5 °C/s) e as temperaturas de carbonização são mais baixas (300 – 700 °C); os gases pirolíticos residem por mais tempo no reator e as reações contínuas da fase gasosa aumentam o rendimento da fase sólida (*biochar*) (Cha et al., 2016; Qambrani et al., 2017).

A pirólise rápida é utilizada maioritariamente quando o objetivo é ter mais produto gasoso, uma vez que esta se caracteriza por ter tempos de residência curtos (≤ 10 s), rápidas taxas de aquecimento (> 2 °C/s) e temperaturas entre os 850 - 1250 °C. Estas condições conduzem posteriormente ao aumento do rendimento de bio-óleo a partir dos gases condensáveis (60 – 75 %), juntamente com gases não condensáveis (10 – 20 %) e *biochars* sólidos (15 – 25 %) (Qambrani et al., 2017); Tripathi et al., 2016).

Tripathi et al. (2016) refere a existência de seis subclasses do processo termoquímico de pirólise, sendo estas, além da rápida e lenta, a pirólise *flash*, a pirólise intermédia, a pirólise a vácuo e a hidropirólise.

1.4.2. Gasificação

Na gasificação converte-se uma fonte de carbono (como a biomassa ou outra matéria orgânica) em produtos gasosos, através de um agente oxidante, que pode ser ar, vapor, oxigénio, CO₂ ou uma mistura de gases, mediante uma temperatura elevada (700 - 900 °C). O gás de síntese (85 % m/m dos produtos finais) é constituído principalmente por H₂, CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos. Como a gasificação é destinada à produção de gases, o rendimento do biocarvão é de, aproximadamente, 5 a 10 % da massa bruta de produtos finais, enquanto que o produto líquido (maioritariamente *tars*) é de cerca de 5 % (Cha et al., 2016; Qambrani et al., 2017; Qian et al., 2015; Tripathi et al., 2016).

1.4.3. Material carbonizado (*biochar*)

O carbonizado, ou *biochar*, é constituído por uma matriz rica em carbono e em matéria mineral inicialmente contida na matéria-prima (Bernardo et al., 2013). Frequentemente chamado de *biochar* (na terminologia inglesa), é definido pela *International Biochar Initiative* (IBI) como um material sólido obtido através da decomposição termoquímica da biomassa numa atmosfera limitada em oxigénio (International Biochar Initiative, 2018; Qian et al., 2015). Apresenta uma matriz de átomos de carbono conectados entre si em configuração aromática, e pode também apresentar grupos funcionais ou formas inorgânicas na sua superfície, tornando-o num material interessante para processos de adsorção (Tan et al., 2015). Além da sua produção ser economicamente viável e de ser considerado *ecofriendly*, pode ser utilizado para diversas finalidades, tais como remediador de solos (fornecendo carbono, minerais e estrutura aos solos, aumentando a capacidade de retenção de água e proporcionando a diminuição da quantidade de fertilizantes aplicados aos

solos), adsorvente de metais pesados presente nos solos, assim como poluentes presentes na água e no ar, catalisador para remoção de alcatrão ou para a produção de biodiesel (Ahmad et al., 2014; Qian et al., 2015). O potencial de aplicação depende sempre das características que cada *biochar* apresenta, sendo que, quando apresente alta condutividade elétrica, porosidade e estabilidade a baixas temperaturas, torna-se interessante a sua utilização em células de combustível e supercondensadores (Cha et al., 2016; Qian et al., 2015).

Os *biochars* podem ser produzidos a partir de uma variedade de biomassas com diferentes propriedades físicas e químicas, sendo que estas propriedades são importantes não apenas nos processos de conversão termoquímica, como também nas propriedades do *biochar*.

A diversidade de matérias-primas utilizadas como precursores do *biochar* inclui culturas energéticas, resíduos florestais, resíduos agrícolas, resíduos de pecuárias, lamas de estações de tratamento de águas residuais, lamas anaeróbias, entre muitas outras (Nartey and Zhao, 2014). Deste modo, existem inúmeras biomassas e materiais orgânicos já testados na produção de *biochars*. Na Tabela 1.2 enumeram-se alguns dos materiais precursores citados em algumas referências bibliográficas.

Tabela 1.2 - Matérias-primas utilizadas como precursores de *biochar*

Precursor	Referência bibliográfica
Estilha de pinho	(Laghari et al., 2016; Qambrani et al., 2017)
Bambu	(Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017)
Carolo de milho	(Ahmad et al., 2014; Qambrani et al., 2017)
<i>Miscanthus</i>	(Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017)
Cana de açúcar	(Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017)
Aparas de madeiras	(Laghari et al., 2016; Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017; Z. Tan et al., 2017)
Cascas de amendoim e cascas de nozes	(Ahmad et al., 2014; Nartey and Zhao, 2014; Qambrani et al., 2017; Z. Tan et al., 2017)
Resíduos de papel	(Ahmad et al., 2014; Qambrani et al., 2017)
Casca e palha de arroz	(Ahmad et al., 2014; Laghari et al., 2016; Qambrani et al., 2017)
Lamas de águas residuais	(Cha et al., 2016; Qambrani et al., 2017)
Estrume de animais	(Ahmad et al., 2014; Laghari et al., 2016; Nartey and Zhao, 2014; X. Tan et al., 2017)
Caule da planta do algodão	(Krishna Veni et al., 2017; Z. Tan et al., 2017)

1.5. Processos de ativação para produção de carvões ativados

Os *biochars* produzidos a partir de processos termoquímicos podem ser ativados para aumentar a sua área superficial e a porosidade, ou para adicionar grupos funcionais à sua superfície antes da aplicação para a qual foi desenhado. Os métodos de ativação são divididos em ativação física e ativação química.

A morfologia dos poros descreve a sua forma geométrica e a estrutura, incluindo a largura e volume dos poros. A porosidade é definida como a razão do volume total de poros em relação ao volume da partícula ou aglomerado. De acordo com a IUPAC, os poros são classificados de acordo com seu tamanho (Thommes et al., 2015):

- Macroporos: poros com aberturas superiores a cerca de 50 nm;
- Mesoporos: poros de aberturas entre 2 nm e 50 nm;
- Microporos: poros com aberturas não superiores a 2 nm.

1.5.1. Ativação física

A ativação física é normalmente composta por duas etapas. Primeiramente ocorre a carbonização do material, a uma temperatura compreendida entre 400 – 850 °C, sob uma atmosfera inerte. Em seguida ocorre a ativação, na qual o material entra em contato com gases oxidantes (vapor de água, CO₂ ou ar), durante um período de tempo definido pelas propriedades finais do carvão ativado que se pretende obter. Durante este processo ocorrem reações químicas entre o carvão e o agente ativante que levam à formação de meso e microporos, os quais constituem a estrutura porosa do carvão ativado. A utilização de CO₂ facilita o controlo do processo de ativação, devido à baixa taxa de reação a temperaturas em torno dos 800 °C, favorecendo o desenvolvimento de microporos, enquanto que o vapor de água favorece o desenvolvimento de mesoporos (Abioye and Nasir, 2015; Alslaibi et al., 2013; Ioannidou and Zabaniotou, 2007).

1.5.2. Ativação química

Na ativação química, o precursor é sujeito a impregnação com agentes ativantes químicos antes do processo de carbonização. A duração da impregnação depende do produto químico utilizado, do precursor e dos processos subsequentes.

Os agentes de ativação mais usados são ZnCl₂, KOH, H₃PO₄ e H₂SO₄. Após a ativação existe a etapa de lavagem do produto obtido com água destilada, ou com um ácido fraco, de modo a remover produtos químicos residuais. Embora a ativação química tenha algumas desvantagens, como o custo, a morosidade da etapa de lavagem e o impacto dos produtos químicos no ambiente, a eficiência de ativação é maior que a da ativação física. A ativação química combina, numa só etapa, a carbonização e a ativação, sendo esta realizada a temperaturas mais baixas, resultando num melhor desenvolvimento da

estrutura porosa (Abioye and Nasir, 2015; Alslaibi et al., 2013; Cha et al., 2016; Ioannidou and Zabaniotou, 2007).

1.6. Adsorção e dessorção

O processo de adsorção pode ocorrer em meio líquido ou meio gasoso, através de interações entre a substância a adsorver (adsorbato) e o sólido poroso (adsorvente) (Speight, 2017).

As interações podem ser químicas ou físicas e dependem do tamanho e da distribuição dos poros e também da natureza da superfície do adsorvente. Na adsorção química ocorrem ligações químicas em locais reativos do adsorvente com o adsorbato. Este tipo de adsorção pode ser estabelecido a partir de grupos funcionais ou espécies químicas inorgânicas presentes na superfície do adsorvente (Speight, 2017).

A adsorção em meio líquido é influenciada por diferentes fatores físico-químicos, sendo estes o pH do meio, a natureza do adsorbato, a temperatura, o tamanho dos poros do adsorvente, a área superficial do adsorvente e o tempo de contacto entre adsorvente e adsorbato (Bernardo et al., 2013).

Na adsorção física, o processo ocorre através de forças intramoleculares de *Van der Waals* entre o adsorbato e o adsorvente, podendo haver a formação de uma monocamada ou de multicamadas composta por moléculas sobrepostas, onde com o aumento da formação destas camadas sobrepostas diminui a força de adsorção (Godinho, 2015).

1.6.1. Cinéticas de adsorção

O estudo cinético permite obter o desempenho dos adsorventes, bem como a eficiência do processo de adsorção. A cinética de adsorção depende da interação adsorbato-adsorvente (Ho, 2004).

Em 1898, Lagergren apresentou a equação cinética que pode ter sido a primeira a descrever a adsorção em meio líquido, com base na capacidade de adsorção do sólido em função do tempo (Aljeboree et al., 2017; Ho, 2004). No modelo matemático cinético de pseudo-primeira ordem a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. Este modelo é representado, na sua forma linear, pela equação 1.1:

$$\frac{dq}{dt} = k_f \times (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde:

q_e : Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg P/g carvão);

q_t : Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t (mg P/g carvão);

k_f : Constante cinética de pseudo-primeira ordem (1/h);

t : Tempo de contato (h).

Integrando a equação 1.1 nas condições em que $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, obtém-se a equação 1.2:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_f \times t \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Onde as variáveis têm o mesmo significado que foi apresentado para a equação 1.1.

O modelo matemático cinético de pseudo-primeira ordem pode também ser apresentado na sua forma não linear (equação 1.3):

$$q_t = q_e \times [1 - e^{(k_f \times t)}] \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Onde as variáveis têm o mesmo significado que foi apresentado para a equação 1.1.

No modelo de cinética de pseudo-segunda ordem a velocidade da reação é dependente do quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente (Jung et al., 2015). Este modelo é representado na sua forma linear pela equação 1.4:

$$\frac{dq}{dt} = k_s \times (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 1.4})$$

onde:

q_e : Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no equilíbrio (mg P/g carvão);

q_t : Quantidade de adsorbato adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t (mg P/g carvão);

k_s : Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/(mg.h));

t : Tempo de contato (h).

Ao integrar-se a equação 1.4, nas condições em que $q_t=0$ para $t=0$ e $q_t=q_t$ para $t=t$, obtém-se a equação 1.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_s \times q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Onde as variáveis têm o mesmo significado que foi apresentado para a equação 1.4.

O modelo matemático cinético de pseudo-segunda ordem pode também ser apresentado na sua forma não linear (equação 1.6):

$$q_t = \frac{k_s \times (q_e^2) \times t}{1 + q_e \times k_s \times t} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Onde as variáveis têm o mesmo significado que foi apresentado para a equação 1.4.

1.6.2. Adsorção de P no meio líquido

Embora os estudos de adsorção em descontínuo sejam habitualmente realizados em pequenos volumes contendo o adsorbato, os mesmos são importantes para se determinar a adequabilidade do adsorvente e a quantidade deste que é necessária para a adsorção do adsorbato. Porém, os sistemas em descontínuo não são usualmente aplicáveis a nível industrial.

Existem alguns estudos em descontínuo de adsorção de P em *biochars*. Na Tabela 1.3 apresenta-se uma síntese de alguns desses estudos, indicando-se as biomassas precursoras dos *biochars*, a sua área superficial (A_{BET}) e a capacidade de adsorção de P (q_e).

Tabela 1.3 - Síntese de alguns estudos de adsorção de P em *biochars*

Precursor	Temperatura pirólise (°C)	Duração (min; h)	A_{BET} (m ² /g)	q_e (mg/g)	Referência bibliográfica
Cana de açúcar	300; 500; 700	20 e 60 min	4,93 - 131	0,63 - 11,5	(Trazzi et al., 2016)
<i>Miscanthus</i>	300; 500; 700	20 e 60 min	6,17 - 244	0,69 - 15,5	(Trazzi et al., 2016)
Palha de sésamo	700	-	413	11,1	(Yin et al., 2018)
Pinheiro	350-500	-	97,2	14,5	(Zhao et al., 2017)
Casca de arroz	350-500	-	8,20	12,5	(Zhao et al., 2017)
Madeira	600	10 h	147	7,67	(Kizito et al., 2017)

Existem também os estudos de adsorção de P em meio líquido por *biochars* modificados, onde é realizada uma impregnação metais/óxidos na biomassa antes da produção do *biochar* ou no *biochar* após a sua produção para através da afinidade destes com o fósforo aumentar a capacidade de adsorção dos carvões. Alguns dos metais mais utilizados são o La (Lantânio), Mg (Magnésio), Al (Alumínio), Ca (Cálcio) e Fe (ferro) (Chen et al., 2017; Vikrant et al., 2018; Wang et al., 2015).

Os estudos que recorrem à utilização de carvões ativados derivados de biomassas para adsorção de fósforo existem em menor quantidade na literatura e muitas vezes ocorre ainda uma impregnação após o processo de ativação. Na Tabela 1.4 apresentam-se alguns dos estudos existentes, com uma síntese das principais características destes carvões, assim como a sua capacidade de adsorção P (q_e) ou percentagem de adsorção de P.

1.6.1. Dessorção de P no meio líquido

Já foram realizados estudos onde, após a adsorção de P, se realizou também a dessorção de P adsorvido, com o objetivo de se avaliar a mobilidade do P dos *biochars* para o meio líquido. Pretende-se assim simular, com maior ou menor grau de similitude, a disponibilidade do P adsorvido para as plantas cultivadas num solo agrícola ou florestal.

Esta dessorção pode ser realizada em meio líquido e diretamente no solo (Hale et al., 2013; Kizito et al., 2017; Krishna Veni et al., 2017; Trazzi et al., 2016; Vikrant et al., 2018). Segundo Vikrant et al., (2018), as formas mais comuns de extração do P dos *biochars* passa pelo utilização de água, soluções de bicarbonato de sódio ou diferentes ácidos, como o ácido sulfúrico, ácido fórmico ou ácido cítrico.

Tabela 1.4 - Síntese de alguns estudos de adsorção de P em carvões ativados e modificados

Precursor	Condições de produção ^a	Agente	Ativação (°C)	Modificação ^b	A _{BET} (m ² /g)	q _e (mg/g)	% de adsorção P	Referência bibliográfica
Acácia mimosa	500 (2h)	CO ₂ (2h)	600	-	288, N ₂	-	38,1	(Lou et al., 2016)
Azinhreira	450 (1h)	KOH	-	MgCl ₂ .6H ₂ O (Pós)	180, N ₂	64,6	95,9	(Takaya et al., 2016)
Pinheiro	550 (2h)	Vapor (45 min)	-	-	397, N ₂	-	< 4	(Lou et al., 2016)
Casca de amendoim	600 (2h)	-	-	MgCl ₂ (Pré)	143, N ₂	16,3	-	(Yu et al., 2016)
Populus	550 (2h)	-	-	AlCl ₃ .6H ₂ O (Pré)	418, N ₂	18,7	-	(Madrid et al., 2012)

a: temperatura de pirólise/°C (tempo de residência);

b: Pré- antes da pirólise (na biomassa), Pós- depois da pirólise (no *biochar*).

1.7. Objetivos

A presente dissertação teve como principal objetivo o enriquecimento de *biochars* e carvões ativados com o macronutriente P, através da sua adsorção em meio líquido. Foram utilizados *biochars* obtidos a partir de subprodutos de diferentes biomassas agrícolas e florestais, com a finalidade de reter o P, por forma a que possa ser subsequentemente reciclado para o solo como fertilizante.

Assim, a capacidade de adsorção de P e posterior desorção foram estudadas através de quatro *biochars* distintos. Estes *biochars* foram produzidos utilizando-se diferentes precursores (acácia, podas de vinha, casca de arroz, carolo de milho e cepo de eucalipto) e dois processos termoquímicos diferentes (pirólise lenta e gasificação).

De modo a atingir estes objetivos, o estudo decorreu nas seguintes fases:

- Caracterização dos materiais utilizados para o estudo de adsorção, assim como da biomassa de podas de vinha (precursora do *biochar* CP2);
- Produção do *biochar* CP2 e produção do carvão ativado a partir deste *biochar*;
- Estudos de adsorção de P pelos *biochars* obtidos através do processo termoquímico de pirólise (CP1 e CP2), assim como pelos *biochars* obtidos por gasificação (CG1 e CG2). Estudo de adsorção preliminar com um carvão ativado (CP1_CO2). Os ensaios de adsorção consistiram no estudo do efeito do pH do meio, do efeito da razão S/L, estudo cinético, bem como a posterior caracterização da estrutura dos *biochars* pós-adsorção e da solução sintética de P utilizada;
- Estudo de desorção de P presente nos *biochar* pós-adsorção, recorrendo a ácido cítrico e a água ultra-pura.

1.8. Inovação e originalidade da presente dissertação

A utilização de podas de vinha como precursor de *biochars* representa um aspeto inovador para o presente trabalho, uma vez que, dos estudos anteriormente referenciados, nenhum utiliza esta biomassa como precursora. A conversão deste subproduto num material de valor acrescentado pode representar uma mais valia para o setor que gera estes subprodutos, e constitui uma nova via de valorização. Este estudo inclui também a utilização de *biochars* de mistura de resíduos obtidos através do processo termoquímico de gasificação o que é pouco frequente. O estudo da adsorção de fósforo por parte destes materiais traz, além das vantagens inerentes à recuperação deste nutriente classificado como de elevado risco de escassez, a possibilidade da incorporação de *biochar* no solo, o que pode melhorar a disponibilidade dos nutrientes, assim como aumentar a retenção de P no solo.

2. Materiais e métodos

2.1. Biomassas, *biochars* e carvões ativados

No presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Um *biochar* produzido industrialmente a partir de biomassas florestais com predomínio de acácia, ao qual foi atribuído o código CP1. Este *biochar* foi ativado, dando origem ao carvão ativado CP1_CO2;
- b) Uma biomassa de origem agrícola (material lenho-celulósico de podas de vinhas), a partir da qual foi produzido o *biochar* com o código CP2 e o carvão ativado com o código CP2_CO2;
- c) Dois carbonizados obtidos na co-gasificação da casca de arroz com cepo de eucalipto e de casca de arroz com carolo de milho. Estes carbonizados foram produzidos pela Unidade de Bioenergia do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG-UB), tendo já sido utilizados num trabalho anterior sobre adsorção de crómio (Reis, 2016).

A biomassa de podas de vinha, utilizada como precursor do *biochar* CP2 e respetivo carvão ativado (CP2_CO2), foi cedida pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), no âmbito de um projeto em parceria com este Instituto. Tanto o *biochar* como o respetivo carvão ativado foram produzidos laboratorialmente no âmbito da presente dissertação. Os detalhes da sua produção encontram-se descritos seguidamente.

O *biochar* CP1 foi fornecido por uma empresa portuguesa que produz e comercializa *biochars* para utilização doméstica (combustível) e aplicações agrícolas (corretivos orgânicos dos solos). Mais detalhes associados ao *biochar* CP1, bem como ao carvão ativado CP1_CO2, são descritos seguidamente.

As condições de produção dos dois carbonizados de gasificação são apresentadas seguidamente.

A utilização de biomassas distintas (podas de vinhas; casca de arroz; carolo de milho; material lenho-celulósico de cepos de eucalipto) em processos térmicos também distintos (carbonização/ativação por pirólise; co-gasificação) teve como objetivo a obtenção de *biochars* e carvões ativados com características físicas e químicas distintas, de modo a poder-se realizar um estudo com um espectro mais alargado de mecanismos diferenciados na adsorção de P (interações eletrostáticas; troca iónica).

O macronutriente fósforo, utilizado na forma de fosfato (KH_2PO_4), foi adquirido à empresa *Panreac* (pureza > 99,0 %), apresentando-se na forma de pequenos cristais. Na Tabela 2.1 definem-se as principais propriedades deste composto.

Tabela 2.1 - Principais propriedades do KH_2PO_4

Nomes químicos	Fosfato de potássio, Fosfato monopotássio, Potássio fosfato monobásico.	(PubChem, 2018)
Nome IUPAC	Potássio dihidrogeno fosfato	(PubChem, 2018)
Fórmula química	KH_2PO_4 ou $\text{H}_2\text{KO}_4\text{P}$	(PanReac AppliChem, 2018; PubChem, 2018)
Massa molar	136,084 g/mol	(PanReac AppliChem, 2018; PubChem, 2018)
Solubilidade em água	222 g/L	(PanReac AppliChem, 2018)
Nº CAS	7778-77-0	(PanReac AppliChem, 2018)

Todos os materiais de carbono utilizados nos ensaios de adsorção com fósforo sofreram trituração e peneiração, de modo a obter-se uma fração granulométrica inferior a 100 μm .

2.2. Caracterização da biomassa de podas de vinha

A biomassa de podas de vinha (utilizada para produzir o *biochar* CP2) foi sujeita a diversas caracterizações físico-químicas para se avaliar as suas propriedades e determinar-se as condições associadas à sua carbonização/ativação. Deste modo, a biomassa foi submetida a análise próxima, análise elementar, análise mineral e a análise termogravimétrica.

2.2.1. Análise próxima

Determinaram-se os teores de humidade, matéria volátil, cinza e carbono fixo. Em cada parâmetro a massa de amostra utilizada foi de $0,500 \pm 0,1$ g. As determinações foram realizadas em cadinhos de quartzo, numa mufla micro-ondas – marca *CEM*, modelo *MAS 7000*. A pesagem dos cadinhos fez-se numa balança analítica, da marca *Denver Instruments Company*, modelo TR-204 (precisão de $\pm 0,1$ mg). As normas e metodologias dos diferentes parâmetros são como apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Metodologia utilizada na análise próxima à biomassa

Parâmetro	Norma	Metodologia	Condições	Fórmula
Teor de humidade	EN 14774-3	Gravimetria	Sem tampa; T=105 ± 2°C durante 2 horas	$H(\%) = \left(\frac{m_{H2} - m_{H3}}{m_{H2} - m_{H1}} \right) \times 100$ (2.1)
Teor de matéria volátil	EN 15148		Com tampa; T=900 ± 10°C durante 7 minutos	$MV(\%) = \left(\frac{m_{MV2} - m_{MV3}}{m_{MV2} - m_{MV1}} \right) \times 100$ (2.2)
Teor de cinza	EN 14775		Sem tampa; T=550 ± 10°C durante 1 hora	$Cin(\%) = \left(\frac{m_{C2} - m_{C3}}{m_{C2} - m_{C1}} \right) \times 100$ (2.3)
Teor de carbono fixo	EN 14774-1		Determinado pela equação 2.4	$CF(\%) = 100 - H - MV - Cin$ (2.4)

H – Teor de humidade (% m/m);

m_{H1} – Massa do cadinho sem tampa – tara a 105 °C (g);

m_{H2} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C;

m_{H3} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C;

MV – Teor de matéria volátil (% m/m);

m_{MV1} – Massa do cadinho com tampa – tara a 900 °C (g);

m_{MV2} – Massa do cadinho com tampa e com amostra, antes da calcinação a 900 °C;

m_{MV3} – Massa do cadinho com tampa e com amostra, após a calcinação a 900 °C;

Cin – Teor de cinza (% m/m);

m_{C1} – Massa do cadinho sem tampa – tara a 550 °C (g);

m_{C2} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da calcinação a 550 °C;

m_{C3} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 550 °C;

CF – Teor de carbono fixo (% m/m).

2.2.2. Análise elementar

A partir da análise elementar é possível quantificar os elementos: C, H, N e S ainda O obtido por diferença através da equação 2.5. Esta caracterização foi realizada no laboratório de análises químicas do Departamento de Química (FCT-NOVA), com recurso a um analisador elementar da marca *Thermo Finningan - CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112, CHNS series*, que opera na base da combustão dinâmica da amostra.

$$O = 100 - Cin - (C + H + N + S) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Onde:

O – Oxigénio (%);

Cin – Cinza (%);

C – Carbono (%);

H – Hidrogénio (%);

N – Azoto (%);

S – Enxofre (%).

2.2.3. Análise mineral

A análise mineral consiste na digestão ácida da amostra (biomassa, *biochars* ou carvões ativados) e posterior quantificação dos metais e metalóides presentes no digerido ácido.

No presente trabalho, a digestão ácida foi realizada segundo a norma europeia EN 1590:2011: a $0,500 \pm 0,1$ g de amostra são adicionados 3 mL H_2O_2 (30 % v/v), 8 mL HNO_3 (65 % v/v) e 1 mL de HF (40 % v/v) em vasos de digestão fechados. Seguidamente submeteram-se estas misturas a micro-ondas (digestor micro-ondas *Milestone*, *Ethos* 1600), tendo-se aplicado uma potência de 400 W, durante 15 minutos, até ser atingida a temperatura de 190 °C; seguiu-se uma etapa com uma redução de potência para os 350 W, de modo a manter a temperatura de 190 °C, durante 20 minutos; o arrefecimento foi realizado por colocação dos vasos em banho de água fria. Posteriormente, adicionaram-se 10 mL de H_3BO_3 (4 % v/v), de forma a neutralizar o HF presente. Esta neutralização também ocorre por ação de micro-ondas, tendo-se aplicado, primeiramente, uma potência de 900 W, até ser atingida a temperatura de 150 °C; após esta temperatura ter sido atingida promoveu-se a redução da potência para 500 W, num período de 15 minutos; o arrefecimento foi também realizado por colocação dos vasos em banho de água fria.

Por último, os digeridos foram filtrados através de filtros de microfibra de vidro (porosidade de 1 μm) (*Filter-Lab*) para balões volumétricos de 100 mL, perfazendo-se o volume com água ultrapura (*Millipore*, *Milli-Q Academic*).

A quantificação de metais e metalóides realizou-se no laboratório de análises químicas do Departamento de Química (FCT-NOVA), por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivo (ICP-AES) num equipamento da marca *Horiba Jobin-Yvon Ultima*, equipado com gerador RF de 40,68 MHz, monocromador *Czerny-Turner* com 1,00 m (sequencial), com amostrador automático AS500 e dispositivo *CMA (Concomitant Metals Analyser)*.

2.2.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no laboratório de análises químicas do Departamento de Química (FCT-NOVA) recorrendo-se a um analisador termogravimétrico da marca *Setaram Labsys*, modelo *EVO*. A análise decorreu em atmosfera de argón, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 850 °C, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

2.3. Condições de produção dos *biochars* - CP1, CP2, CG1 e CG2

Como já foi referido anteriormente, o *biochar* CP1 foi fornecido por uma empresa portuguesa que comercializa este material na forma de briquetes, principalmente para a

utilização em churrascos/*barbecues*. No processo de produção destes *biochars* é gerada uma fração significativa de granulometria fina que a empresa comercializa como material de estruturação de solos agrícolas e florestais. A amostra de *biochar* CP1, utilizada no presente trabalho, foi obtida desta fração mais fina.

O processo de produção deste *biochar* consiste numa pirólise/carbonização lenta, a cerca de 600 °C, durante várias horas (não especificado pela empresa). As biomassas utilizadas para a produção deste *biochar* são, de acordo com a informação cedida pela empresa, de origem florestal, sendo constituídas principalmente por madeira de acácia.

Relativamente ao *biochar* CP2, o seu precursor (podas de vinha) foi submetido a um processo de pirólise/carbonização num reator tubular de quartzo. Este reator possui uma membrana porosa de quartzo na secção média transversal, onde foram colocados cerca de 6 g do precursor. O reator é inserido num forno tubular com configuração vertical (*Resiprel*), equipado com controlador de temperatura (RKC, modelo REX-P9). Na parte inferior do reator encontra-se a entrada de N₂ (*Praxair*, pureza 99,9 %). Este gás permite garantir uma atmosfera inerte durante a carbonização. Por forma a reduzirem-se as perdas de calor e a garantir-se um gradiente de arrefecimento mais controlado, o reator, na saída do forno, encontra-se envolvido por lã de rocha.

As condições experimentais de carbonização foram as seguintes (Figura 2.1): aquecimento de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até aos 600 °C, mantendo-se depois esta temperatura durante 2 horas. No final deste período ocorria o arrefecimento até à temperatura ambiente. Tanto a etapa de aquecimento como a de arrefecimento ocorriam sempre com um fluxo constante de azoto de 150 mL/min.

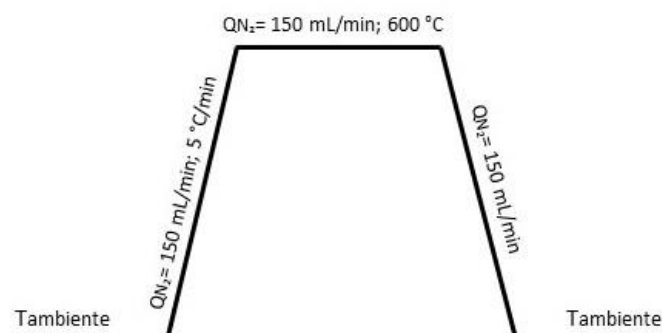


Figura 2.1 - Perfil de carbonização da biomassa de podas de vinha

Neste trabalho foram ainda utilizados dois *biochars* provenientes de uma unidade de gasificação do LNEG-UB. Os dois *biochars* em estudo foram obtidos a partir de duas alimentações diferentes:

- 50 % m/m casca de arroz e 50 % m/m carolo de milho (CG1);
- 50 % m/m casca de arroz e 50 % m/m de material lenho-celulósico de cepo de eucalipto (CG2).

A gasificação ocorreu a uma temperatura de 800 °C, num gasificador de leito fluidizado (diâmetro interno de 0,08 m e uma altura de 1,5 m), contendo areia como leito de fluidização. Utilizou-se vapor de água como agente de gasificação, numa razão vapor/combustível de 1,0, e ar como agente de oxidação, numa razão equivalente de 0,2. No final de cada ensaio de gasificação, os carbonizados resultantes apresentavam-se misturados com o material do leito (areia), sendo necessário realizar-se uma peneiração para separá-los.

2.4. Condições de produção dos carvões ativados - CP1_CO2 e CP2_CO2

O *biochar* CP1 foi submetido a uma ativação física com CO₂, dando origem ao carvão ativado CP1_CO2. As condições experimentais de ativação e a produção deste carvão foram objeto de estudo num trabalho anterior (Correia, 2016). Neste processo de ativação utilizou-se a instalação experimental referida anteriormente. As condições experimentais de ativação foram as seguintes: 1) Rampa de aquecimento de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 800 °C, sob caudal de N₂ de 150 mL/min; 2) Ativação durante 5 horas com CO₂ (Praxair, pureza 99,9 %) a um caudal de 150 mL min⁻¹ (o fluxo de N₂ foi desligado durante a ativação); 3) Arrefecimento até à temperatura ambiente, sob caudal de N₂ de 150 mL/min (Figura 2.2).

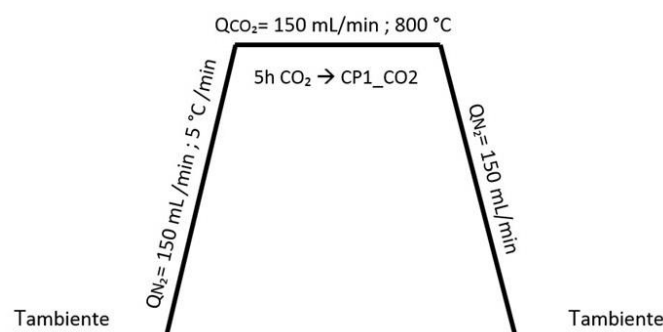


Figura 2.2 - Condição de ativação do CP1 (precursor: biomassa florestal com predomínio de acácia)

A ativação física do *biochar* CP2 decorreu de forma semelhante à do *biochar* CP1, tendo variado apenas o tempo de ativação: o carvão ativado CP2_CO2-1 foi obtido após 1 hora de ativação e o carvão ativado CP2_CO2-2 após 2 horas de ativação. O caudal de CO₂, durante a etapa de ativação, foi inferior (100-120 mL/min). A Figura 2.3 representa o perfil de ativação destes carvões.

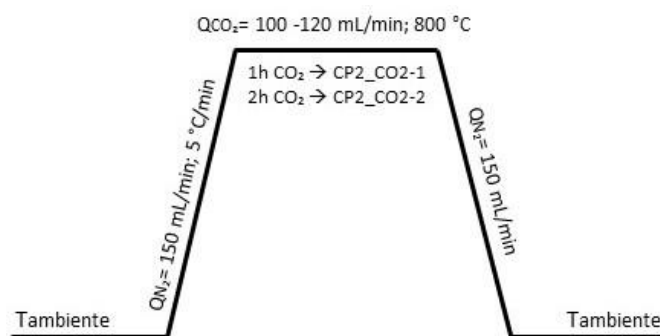


Figura 2.3 - Condições de ativação do CP2 (precursor: podas de vinha)

2.5. Caracterização dos materiais de carbono (*biochars* e carvões ativados)

Os materiais de carbono (*biochars* de pirólise e gasificação, bem como os carvões ativados que foram preparados no presente trabalho), foram submetidos às seguintes caracterizações: análise próxima, análise elementar, análise mineral, análise termogravimétrica, determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) e caracterização textural que incluiu isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).

De referir que o *biochar* CP1 e o seu correspondente ativado (CP1_CO2) já haviam sido submetidos a algumas destas caracterizações num trabalho anterior (Correia, 2016).

2.5.1. Análise próxima

A análise próxima aos carvões foi realizada recorrendo-se à norma ASTM D 1762-84 (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Metodologia utilizada na análise próxima dos *biochars* e carvões ativados

Parâmetro	Norma	Metodologia	Condições	Fórmula
Teor de humidade			Sem tampa; T=105 ± 1°C durante 2 horas	Equação 2.1 (ver Tabela 2.2)
Teor de matéria volátil	ASTM D 1762-84	Gravimetria	Com tampa; T=950± 5°C durante 6 minutos	Equação 2.2 (ver Tabela 2.2)
Teor de cinza			Sem tampa; T=750 ± 5°C durante 6 horas	Equação 2.3 (ver Tabela 2.2)
Teor de carbono fixo			Determinado pela equação 2.4	Equação 2.4 (ver Tabela 2.2)

H – Teor de humidade (% m/m);

m_{H1} – Massa do cadinho sem tampa (tara a 105 °C) (g);

m_{H2} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes da secagem a 105 °C (g);

m_{H3} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a secagem a 105 °C (g);

MV – Teor de matéria volátil (% m/m);

m_{MV1} – Massa do cadinho com tampa tara a 950 °C (g);

m_{MV2} – Massa do cadinho com tampa e amostra, antes da calcinação a 950 °C (g);

m_{MV3} – Massa do cadinho com tampa e amostra, após a calcinação a 950 °C (g);

Cin – Teor de cinza (% m/m);

m_{C1} – Massa do cadinho sem tampa, tara a 750 °C (g);

m_{C2} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, antes a calcinação a 750 °C (g);

m_{C3} – Massa do cadinho sem tampa e com amostra, após a calcinação a 750 °C (g);

CF – Teor de carbono fixo (% m/m).

2.5.2. Análise elementar

A análise elementar foi realizada tal como se encontra descrito na secção 2.2.2.

2.5.3. Análise mineral

A análise mineral foi feita de acordo com a metodologia indicada na secção 2.2.3, tendo-se variando a massa de amostra utilizada, que foi de 0,250 ± 0,1 g, e posterior filtração para balões volumétricos de 50 mL.

2.5.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada como se encontra referido na secção 2.2.4.

2.5.5. Determinação do pH_{pzc}

A determinação do pH_{pzc} (*pH at the point of zero charge, PZC*) dos *biochars* e carvões ativados seguiu a seguinte metodologia:

- Preparou-se uma solução-mãe de NaCl 0,1 M e dividiu-se em 6 soluções, nas quais se ajustou o pH inicial (pH_i) numa gama entre 2 - 12 com soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M);
- Colocou-se 0,10 g dos materiais de carbono em cada um dos 6 frascos de polietileno, onde de seguida se adicionou 20 mL da solução correspondente a cada valor de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12);
- Cada frasco foi submetido a agitação contínua durante 24 horas, a 150 rpm, numa mesa de agitação;
- Após 24 horas, as soluções foram filtradas sob vácuo, recorrendo-se a membranas de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 μm (marca *GE Health Care*) e medido o pH final (pH_f).

O valor do pH_{pzc} é determinado representando-se graficamente $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ vs pH_i ; o valor do pH_{pzc} é obtido quando $\Delta\text{pH} = 0$.

2.5.6. Caracterização textural

As características texturais, relativas à área específica aparente, volume de poros e distribuição do tamanho de poros, foram determinadas através das isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 , obtidas a uma temperatura de $-196,2^\circ\text{C}$. As isotérmicas foram determinadas após a desgasificação das amostras, sob vácuo, a 150°C , durante cerca de 15 horas. A caracterização ocorreu no laboratório de análises químicas do Departamento de Química da FCT-NOVA, utilizando-se um porosímetro gasoso *Micrometrics* modelo *ASAP 2010*.

A partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto calcularam-se as seguintes variáveis:

- Área específica aparente (A_{BET}), a partir da equação *Brunauer – Emmett – Teller* (B.E.T.);
- O volume total dos poros (V_{total}), obtido através do volume de azoto adsorvido a uma pressão relativa $P/P_0 = 0,95$;
- O volume de microporos (V_{micro}), determinado pelo método *t – plot*;
- O volume de mesoporos (V_{meso}), determinado pela diferença entre V_{total} e V_{micro} .

A análise morfológica, estrutural e elementar da superfície dos carvões foi realizada no laboratório MicroLab do Instituto Superior Técnico (IST) da Universidade de Lisboa, via microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X por energia

dispersiva (SEM-EDS), num microscópio eletrónico de varrimento (JEOL JSM-7001F) acoplado a um analisador elementar EDS (Oxford INCA 250).

2.6. Ensaios de adsorção de P

Nos ensaios de adsorção de P pretendeu-se estudar o efeito das seguintes variáveis na adsorção do nutriente: (i) pH do meio, (ii) quantidade de adsorvente em solução e (iii) tempo de contacto carvão/solução de fósforo (estudo cinético).

As soluções de P foram preparadas a partir do sal de potássio de dihidrogeno fosfato, KH_2PO_4 (*Panreac*) (pureza 99,5 %) com uma concentração inicial de 100 mg P/L, em água ultrapura.

Os ensaios foram realizados em balões *erlenmeyer* de 50 mL, para onde se pesaram os carvões numa balança analítica *Mettler-Toledo AE 160*. Os ensaios de adsorção ocorreram numa placa de agitação *VELPSCIENTIFICA Multi Magnetic Stirrer* sob agitação constante com agitadores magnéticos, à temperatura ambiente, durante 24 horas (os tempos variaram no ensaio cinético). Finalizados os períodos de agitação, as amostras foram filtradas sob vácuo, por membranas de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 μm (marca *GE Health Care*) e foi determinado de imediato o pH final.

Todos os ensaios foram realizados em duplicado, com brancos de materiais de carbono com água ultrapura e brancos de solução de fósforo sem materiais de carbono.

As concentrações de fósforo foram determinadas por um método análogo às normas US-EPA 365.2+3, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 4500-P E, ISO 6878/1 e EN 1189. Utilizou-se um espectrofotómetro *Spectroquant Merck*, modelo *NOVA 60-A*, para se efetuar as medições de absorvência. A reta de calibração de absorvência vs concentração de P foi construída recorrendo-se a concentrações entre 0 e 100 mg P/L, tendo a absorvência sido medida no comprimento de onda de 820 nm. Para se efetuar o desenvolvimento de cor utilizou-se um agente redutor constituído por ácido sulfúrico, H_2SO_4 (98-99 %) (5N), tartarato de potássio e antimónio, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*) (pureza > 99,0 %), molibdato de amónio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Riedel-de-Haen*) (pureza \geq 99,0 %) e ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (*VWR*) (pureza > 99,0 %). Este reagente era adicionado ($V_{\text{agente redutor}} = 2,0 \text{ mL}$) às amostras de eluato ($V_{\text{eluato}} = 0,5 \text{ mL}$) dos ensaios de adsorção de P, juntamente com água ultra-pura ($V_{\text{água ultra-pura}} = 6,5 \text{ mL}$). Após 15 minutos de reação, procedia-se à leitura da absorvência dos eluatos. A concentração de P era determinada através da reta de calibração.

A capacidade de adsorção dos carvões para o P foi calculada com base na equação 2.6:

$$q_e = \frac{(C_o - C)}{m} \times V \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Onde:

q_e – Capacidade de adsorção (mg P/g *biochar*);

C_o – Concentração inicial de P (mg/L);

C – Concentração final de P (mg/L);

m – Massa de *biochar* utilizada (g);

V – Volume de solução utilizado (L).

A percentagem de P adsorvido foi determinada a partir da equação 2.7:

$$R = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Onde:

R – Eficiência de adsorção de P (%);

C_o – Concentração inicial de P (mg/L);

C – Concentração final de P (mg/L).

2.6.1. Estudo do efeito do pH do meio

Nestes ensaios foram testadas soluções de fósforo com diferentes valores iniciais de pH: 5, 6, 7, 8, 9 e 10. O pH das soluções foi ajustado com soluções de NaOH e HCl de 0,1 e 1 M, tendo a solução inicialmente cerca de pH 5 (sem ajuste). Os ensaios decorreram com uma massa de 0,2 g de adsorvente, um volume de 50 mL de solução de P e uma concentração inicial de 100 mg P/L. O estudo do efeito do pH no processo de adsorção de P decorreu com os materiais de carbono CP1, CP1_CO2, CP2, CG1 e CG2.

2.6.2. Estudo do efeito da razão Sólido/Líquido (S/L)

Neste ensaio testaram-se razões S/L de 1, 2, 4, 6 e 8 g/L. Todos os ensaios decorreram com 50 mL de solução de P, com um pH inicial de 7 e uma concentração inicial de 100 mg P/L. Este estudo foi realizado para os materiais CP1, CP2, CG1 e CG2.

2.6.3. Efeito do tempo de contacto - Estudo cinético

O estudo das cinéticas de adsorção realizou-se com 50 ml da solução de P, com uma concentração inicial de 100 mg P/L, pH inicial de 7, razão S/L de 1 g/L e tempos de contacto entre 5 minutos e 96 horas. Este estudo foi realizado para os *biochars* CP1, CP2, CG1 e CG2.

2.6.4. Estudos pós-adsorção de P

Determinadas as condições otimizadas para a adsorção de P, procedeu-se a ensaios de adsorção para os *biochars* CP1, CP2, CG1 e CG2 com uma solução de P com

concentração inicial de 100 mg P/L, pH inicial de 7, razão S/L de 1 g/L e tempo de agitação de 96 horas.

Após a realização destes ensaios de adsorção, foi determinada a ecotoxicidade (ver descrição na secção seguinte) nos filtrados obtidos e posteriormente foram acidificados com HNO₃ (65 % v/v) para a quantificação de Al, Ca, Fe, K, Mg e Na por ICP-AES.

2.6.4.1. Caracterização ecotoxicológica

De modo a avaliar-se a ecotoxicidade das soluções de fósforo antes e após os ensaios de adsorção de P em condições otimizadas, recorreu-se ao bioindicador *Vibrio fischeri*. Este bioindicador é uma bactéria bioluminescente que anteriormente era designada por *Photobacterium phosphorem*. Trata-se de um bacilo Gram-negativo que se encontra presente em sistemas salobros e marinhos. A sua bioluminescência é resultado natural dos seus processos metabólicos.

O ensaio de inibição da bioluminescência desta bactéria é geralmente utilizado para avaliar a toxicidade de substâncias puras, misturas e amostras ambientais (Gatidou et al., 2015; Wiczerzak et al., 2016) No caso de uma substância química, ou mistura de substâncias, apresentar toxicidade para esta bactéria, registar-se-á uma redução da sua bioluminescência quando a bactéria for colocada em contacto com essa substância ou mistura de substâncias.

Em termos práticos, coloca-se um determinado número de bactérias em contacto com concentrações crescentes do potencial tóxico e regista-se a redução da bioluminescência. O resultado da ecotoxicidade é habitualmente expresso como CE₅₀ – 30 min, que corresponde à concentração efetiva do tóxico que causa uma redução de 50 % da bioluminescência da bactéria, após 30 minutos de exposição ao tóxico.

Os ensaios de avaliação da ecotoxicidade decorreram de acordo com a norma ISO 11348-3, num sistema *Microtox*® M500, da marca *Azur Environmental*, equipado com o *software MicrotoxOmni*, para 30 minutos de tempo de exposição.

Os ensaios foram realizados através da metodologia definida pelo teste WET (*Whole Effluent Test*), que permite testar concentrações até 99 % v/v de eluato.

O valor de ecotoxicidade foi expresso em CE₅₀ – 30 min (% v/v), que representa a concentração efetiva, expressa em % v/v, de eluato que provoca uma redução de 50 % da bioluminescência da *V. fischeri*, para 30 minutos de exposição da bactéria ao eluato. O

Os resultados do ensaio de ecotoxicidade pode também ser expresso em Unidades de Toxicidade (UT), que são calculadas através da equação 2.8 (AZUR Environmental, 1998):

$$UT = 100 \div CE_{50} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Onde:

UT – Unidades de toxicidade (adimensional);

*CE*₅₀ – Valor de *CE*₅₀ obtido no ensaio ecotoxicológico (%).

Por forma a classificar-se o nível de ecotoxicidade dos eluatos, utilizou-se o sistema de classificação de toxicidade proposto por Lapa et al. (2002), que utiliza quatro classes de classificação da ecotoxicidade:

Classe 1 **Ecotoxicidade não significativa** – Os valores de *UT* são inferiores a 1, correspondendo a valores de *CE*₅₀ superiores a 100 %;

Classe 2 **Ecotoxicidade significativa** – Os valores de *UT* encontram-se entre 1 e 10, correspondendo a valores de *CE*₅₀ situados entre 10 e 100 %;

Classe 3 **Ecotoxicidade elevada** – Os valores de *UT* encontram-se entre 10 e 100, correspondendo a valores de *CE*₅₀ situados entre 1 e 10 %;

Classe 4 **Ecotoxicidade muito elevada** – Os valores de *UT* são iguais ou superiores a 100, correspondendo a valores *CE*₅₀ iguais ou inferiores a 1 %.

2.7. Ensaio de dessorção de P

Após o ensaio de adsorção de P em condições otimizadas, descrito na secção 2.6.4., os respetivos *biochars* secos foram submetidos a ensaios de dessorção de P, com o objetivo de se avaliar a mobilidade do nutriente adsorvido nos materiais de carbono.

Estes ensaios ocorreram em balões *erlenmeyer* de 50 mL, numa razão S/L de 1 g/L. A cada um dos quatro *biochars* adicionaram-se os seguintes agentes de extração: (i) ácido cítrico, C₆H₈O₇.H₂O (*Panreac*) (pureza 99,5-100 %), com uma concentração de 0,01 mol/L; (ii) água ultrapura (Millipore, Milli-Q Academic). Os ensaios decorreram numa placa de agitação *VELPSCIENTIFICA Multi Magnetic Stirrer*, sob agitação constante com agitadores magnéticos, à temperatura ambiente, durante 24 horas. Uma vez terminado o período de agitação, as amostras foram filtradas, sob vácuo, por membranas de nitrato de celulose, com uma porosidade de 0,45 µm (marca *GE Health Care*) e determinado de imediato o pH final.

A concentração de fósforo dessorvido foi determinado nos eluatos pela mesma metodologia descrita no início da secção 2.6.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos materiais de partida

3.1.1. Análise próxima

Os resultados da análise próxima dos materiais de partida (acácia mimosa, podas de vinha, casca de arroz, carolo de milho e cepo de eucalipto) apresentam-se na Tabela 3.1. Algumas das biomassas utilizadas neste estudo já haviam sido caracterizadas em estudos anteriores com objetivos diferentes do presente estudo, pelo que se indicam na Tabela 3.1 as respectivas referências bibliográficas.

Tabela 3.1 - Análise próxima dos materiais de partida

Biomassa	Humidade (%)	Matéria volátil (% bs)	Cinza (% bs)	Carbono fixo (% bs)	Referência bibliográfica
Acácia mimosa	9,30	81,6	1,00	8,10	(Amutio et al., 2013)
Podas de vinha	7,75	79,5	2,35	10,4	Presente estudo
Casca de arroz	10,9	74,7	14,1	0,30	(Reis, 2016)
Carolo de milho	14,0	84,0	1,76	0,24	(Reis, 2016)
Cepo de eucalipto	18,1	80,4	1,41	0,09	(Reis, 2016)

bs: base seca

A biomassa de cepo de eucalipto é a que apresenta o teor de humidade mais elevado e as podas de vinha apresentam o menor teor desta fração constituinte da massa total. Esta última biomassa apresenta maior potencial para a produção de *biochar*, uma vez que apresenta menor teor de humidade e maior teor de carbono fixo. Baixas humidades são desejáveis pois parte da energia fornecida ao processo de pirólise terá que ser consumida na remoção da água. De um modo geral, considera-se que a biomassa com mais de 30 % m/m de humidade não é adequada para pirólise (Tripathi et al., 2016). Todas as biomassas apresentam teores de humidade bastante abaixo deste teor limite. Contudo, as podas de vinha e a acácia mimosa parecem ser as duas mais interessantes para serem submetidas a pirólise.

A matéria volátil é a fração dominante em todas as biomassas estudadas no presente trabalho. Relativamente ao teor de cinza, a casca de arroz contém a fração mais significativa.

3.1.2. Análise elementar

Na Tabela 3.2 apresentam-se os resultados da análise elementar dos materiais de partida.

Tabela 3.2 - Análise elementar dos materiais de partida (bh)

Análise elementar	Acácia mimosa (% m/m)	Podas de vinha (% m/m)	Casca de arroz (% m/m)	Carolo de milho (% m/m)	Cepo de eucalipto (% m/m)
C	46,5	44,3	49,2	41,7	44,2
H	4,9	6,23	2,20	0,10	5,81
N	1,2	0,17	0,44	5,60	0,11
S	<0,01(LD)	<0,01(LD)	0,06	<0,01(LD)	<0,01(LD)
O^a	47,4	46,9	33,8	51,1	48,5
Referência bibliográfica	(Amutio et al., 2013)	Presente trabalho	(Dias et al., 2017)	Presente trabalho	Presente trabalho

bh: base húmida; ^a: obtido por diferença de 100 – Cin – (C + H + N + S); LD: limite de detecção

Como seria de esperar, as biomassas apresentam elevados teores de carbono e oxigénio, característica de biomassas lenhocelulósicas.

3.1.3. Análise mineral

Na Tabela 3.3 apresentam-se os resultados da análise mineral dos materiais de partida.

Os principais elementos presentes nas podas de vinha são o Si, K e Ca. A casca de arroz tem como principal elemento o Si, seguido do Na, Al e K. Os principais elementos presentes no carolo de milho são o K e o Si seguindo-se o Ca e o Fe. Por último, o Si é o elemento maioritário no cepo de eucalipto.

Para a biomassa da acácia mimosa não foram encontrados na bibliografia resultados para esta análise de quantificação mineral. No período de execução deste trabalho não foi possível obter-se uma amostra de acácia mimosa para se efetuar a quantificação destes elementos. Essa informação será disponibilizada num trabalho posterior.

Tabela 3.3 - Análise mineral dos materiais de partida

Elemento químico (mg/kg bs)	Podas de vinha ^a	Casca de arroz ^b	Carolo de milho ^b	Cepo de eucalipto ^b
Si	2259	26308	4084	3684
K	4669	3293	5004	500
Ca	4196	874	1076	956
Na	714	7780	294	219
Al	357	5333	446	965
Mg	709	881	423	432
P	674	294	396	94
Fe	13,1	280	1075	606
Cu	9,19	<13,4(LD)	200	<15,8(LD)
Mn	22,8	154	14,6	45,1
Zn	352	51,8	163	<5,01(LD)
Ti	<1,08(LD)	<186(LD)	<214(LD)	<220(LD)
Pb	<0,11(LD)	<32,7(LD)	<37,6(LD)	<38,5(LD)
Ni	<0,86(LD)	<20,6(LD)	<23,7(LD)	<24,3(LD)
Cd	<0,09(LD)	<10,5(LD)	<12,0(LD)	<12,3(LD)
Cr	<0,37(LD)	<16,3(LD)	<18,8(LD)	<19,3(LD)
Hg	<0,11(LD)	2,54	<0,45 (LD)	0,46
Referência bibliográfica	Presente trabalho	(Reis, 2016)	(Reis, 2016)	(Reis, 2016)

bs: base seca; ^a: Determinado por ICP-AES; ^b: Determinado por espectrometria de absorção atômica (AAS); LD: limite de detecção

3.1.4. Análise termogravimétrica

Os resíduos de biomassa estudados no presente trabalho são materiais constituídos, fundamentalmente, por celulose, hemicelulose e lenhina. A análise termogravimétrica demonstra os diferentes comportamentos térmicos destes componentes: a decomposição da celulose ocorre entre 300 e 400 °C, a hemicelulose entre 200 e 300 °C e a lenhina decompõem-se mais lentamente, mas ocorre numa gama maior de temperaturas (entre 160 e 900 °C) (Catalao et al., 2018). Tanto a celulose quanto a lenhina presentes na biomassa aumentam a formação de *biochar*, porém, a produção de *biochar* é mais elevada na biomassa que contém mais lenhina do que celulose (Tripathi et al., 2016).

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam as curvas termogravimétricas (TGA) das biomassas. Observa-se, em todas as biomassas, uma perda inicial de massa até cerca dos 110 °C, que está associada à evaporação da humidade contida nas amostras.

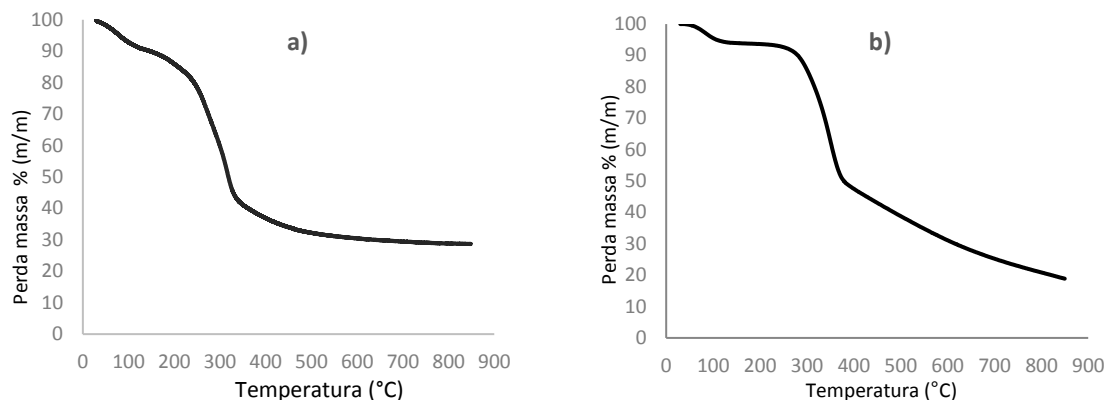


Figura 3.1 - TGAs das amostras de podas de vinha (a) e casca de arroz (b)

Na biomassa de podas de vinha (Figura 3.1 (a)), o termograma demonstrou uma decomposição rápida da hemicelulose a partir dos 200 °C (após a perda de humidade), seguindo-se a decomposição da celulose até cerca dos 320 °C. A decomposição da lenhina é lenta, ocorrendo até cerca dos 500 °C. Aos 850 °C restavam cerca de 30 % de carbonizado.

Na degradação térmica da casca de arroz (Figura 3.1 (b)), entre os 230 °C e os 380 °C ocorre a perda de massa associada à degradação da hemicelulose e da celulose, não sendo visível, nesta curva, o início e término da degradação individual de cada um destes biopolímeros. A partir dos 400 °C e até 850 °C há uma perda de massa associada à decomposição da lenhina.

A TGA do carolo de milho (Figura 3.2 (a)) apresenta a maior perda de massa (cerca de 40 %) entre 220 – 400 °C, correspondendo à degradação da hemicelulose e celulose. A partir dos 400 °C a perda de massa é pouco significativa, gerando-se cerca de 38 % de carbonizado.

Na curva obtida para o cepo de eucalipto (Figura 3.2 (b)) é possível observar-se uma perda de massa de 50 % associada à degradação da hemicelulose e celulose até aos 400 °C; a partir desta temperatura inicia-se a degradação da lenhina contida na amostra e aos 850 °C restavam 30 % de material carbonizado.

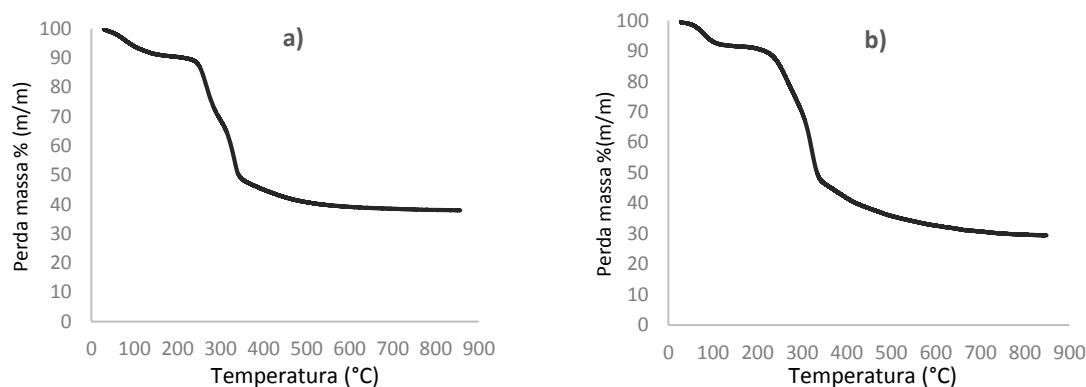


Figura 3.2 - TGAs das amostras de carolo de milho (a) e cepo de eucalipto (b)

Amutio et al. (2013) no âmbito do estudo de pirólise rápida de resíduos florestais da região centro de Portugal, realizaram também análise termogravimétrica à acácia mimosa, tendo quantificado na sua composição 16,0 % m/m hemicelulose, 37,0 % m/m de celulose e 47,0 % m/m de lenhina. Não se encontra, todavia, indicado neste estudo as temperaturas para as quais estas percentagens foram obtidas. Esta determinação ocorreu com uma rampa de aquecimento de 15 °C/minuto, desde a temperatura ambiente até 800 °C.

3.2. Rendimento de produção do *biochar* - CP2

Os parâmetros de operação da pirólise não controlam apenas o rendimento dos *biochars*, mas também afetam a qualidade dos produtos da pirólise. Segundo Z. Tan et al., (2017) e Tripathi et al., (2016) entre os principais parâmetros, a temperatura é o que tem maior relevância.

As temperaturas elevadas na pirólise afetam negativamente o rendimento de *biochar*, uma vez que estas temperaturas proporcionam o *cracking* térmico, conduzindo ao acréscimo da fase líquida e gasosa diminuindo desta forma o rendimento de *biochar*. Temperaturas mais baixas no processo de pirólise (entre 450 e 600 °C) são as mais apropriadas para biomassas (Tripathi et al., 2016).

Baixas taxas de aquecimento garantem também que não ocorre *cracking* térmico, resultando num maior rendimento de *biochar*. Relativamente ao tempo de residência da biomassa no reator, maiores tempos deste parâmetro estão associados ao desenvolvimento de micro e macroporos no *biochar* (Tripathi et al., 2016).

Deste modo, os parâmetros do processo de carbonização devem ser otimizados para se obter um rendimento em *biochar* que seja o mais elevado possível. Rendimentos reduzidos estão habitualmente associados a um maior desenvolvimento das características texturais do *biochar*; contudo, a quantidade de produto final é reduzida devido à maior degradação e conversão da estrutura inicial da biomassa.

Os rendimentos mássicos do processo de pirólise foram calculados de acordo com a equação 3.1:

$$\eta = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

η – Rendimento de produção de *biochar* (%);

m_{final} – Massa de *biochar* produzido (g);

$m_{inicial}$ – Massa inicial de precursor (g).

O rendimento mássico dos ensaios de produção do *biochar* de podas de vinha (CP2) foi de $25,7 \pm 0,9$ %. Este valor está de acordo com os resultados obtidos na TGA da biomassa de podas de vinhas (Figura 3.1 (a)), pois aos 600 °C observou-se cerca de 30 % de produto de decomposição térmica.

3.3. Rendimento de produção dos carvões ativados CP1_CO2 e CP2_CO2

Os *biochars* CP1 e CP2 foram ativados, com o objetivo de se melhorar as suas propriedades texturais.

Por forma a otimizar as condições de ativação do *biochar* de podas de vinha foram utilizados dois tempos de ativação diferentes (1 e 2 horas). Obtiveram-se rendimentos mássicos diferentes para cada ativação. Os rendimentos mássicos foram calculados de acordo com a equação 3.1. A ativação do *biochar* CP1 foi realizada com um tempo de 5 horas.

Na Tabela 3.4 encontram-se os rendimentos mássicos resultantes do processo de ativação do *biochar* de acácia (CP1) e das podas de vinha (CP2).

Tabela 3.4 - Rendimento mássico das ativações dos *biochars* CP1 e CP2

	CP1_CO2	CP2_CO2-1	CP2_CO2-2
Rendimento η (% m/m)	37,0	66,3	32,2
Referência bibliográfica	(Correia, 2016)	Presente trabalho	Presente trabalho

Como se referiu anteriormente, aos rendimentos inferiores está associado um maior desenvolvimento das características porosas dos carvões ativados. Assim, na Tabela 3.4 pode-se verificar que o CP2_CO2-1 apresenta um rendimento mássico superior e, tal como se verificará na apresentação dos parâmetros texturais (secção 3.4.6), não foi, de facto, o carvão ativado com melhores características porosas.

Assim, o carvão CP2_CO2-2 foi selecionado para prosseguir nas etapas seguintes do presente estudo, tendo ainda sido caracterizado por análise elementar e TGA. Infelizmente, por avaria do forno de pirólise, não foi possível executar-se os estudos de adsorção de P e as restantes caracterizações com este carvão ativado, uma vez que não foi possível produzir-se massa adicional deste material.

3.4. Caracterização dos *biochars* e carvão ativado

3.4.1. Análise próxima

A Tabela 3.5 apresenta os resultados da análise próxima dos *biochars* e carvão ativado.

Tabela 3.5 - Análise próxima dos *biochars* e carvão ativado

Biochars e carvão ativado	Humidade (%)	Matéria volátil (% bs)	Cinza (% bs)	Carbono fixo (% bs)	Referência bibliográfica
CP1	4,82	10,8	8,08	76,3	Presente estudo
CP2	4,03	18,9	6,77	70,3	Presente estudo
CG1	3,90	35,5	60,6	<0,005	(Reis, 2016)
CG2	2,07	15,7	81,6	0,63	(Reis, 2016)
CP1_CO2	7,45	8,65	15,4	68,5	Presente estudo

bs: base seca

Os dois *biochars* (CP1 e CP2) e o carvão ativado (CP1_CO2) produzidos por pirólise apresentam um elevado conteúdo em carbono fixo, o que não se verifica para os *biochars* obtidos por gasificação (CG1 e CG2). No CG1 e CG2 é visível que o seu maior conteúdo é em cinza, o que está de acordo com o processo de produção destes *biochars*, uma vez que a gasificação decorreu na presença de um agente oxidante e a pirólise decorreu em atmosfera inerte.

Os *biochars* CP1 e CP2 apresentaram maior fracção de matéria volátil, o que poderá advir do elevado teor de matéria volátil das biomassas de partida e a uma menor perda de voláteis durante a pirólise, comparativamente à gasificação. No caso dos *biochars* CG1 e CG2, a perda de matéria volátil deverá ter sido muito efetiva e não correspondeu à sua conversão em carbono fixo, mas sim em gás de síntese, dado que o teor desta componente foi o mais baixo de todos os materiais.

A diminuição de voláteis e o aumento da proporção de carbono fixo face aos materiais de partida, revela uma conversão bem-sucedida da matéria volátil na estrutura de carbono dos *biochars* durante o processo de pirólise.

3.4.2. Análise elementar

A Tabela 3.6 apresenta os resultados da análise elementar dos *biochars* e carvões ativados.

Tabela 3.6 - Análise elementar (bh) dos *biochars* e carvões ativados

Análise elementar	CP1 (% m/m)	CP2 (% m/m)	CG1 (% m/m)	CG2 (% m/m)	CP1_CO2 (% m/m)	CP2_CO2-2 ^b (% m/m)
C	85,1	79,4	34,2	15,4	67,9	69,1
H	1,81	2,28	0,84	0,82	<0,01 (LD)	1,61
N	0,35	0,77	0,17	0,12	0,77	1,38
S	<0,01 (LD)	<0,01 (LD)	<0,01 (LD)	<0,01 (LD)	<0,01 (LD)	<0,01 (LD)
O^a	4,71	10,8	4,25	2,04	15,9	-
Razão atômica H/C	0,26	0,34	0,29	0,64	-	0,28
Razão atômica O/C	0,04	0,10	0,09	0,10	0,18	-
Referência bibliográfica	(Correia, 2016)	Presente trabalho	(Reis, 2016)	(Reis, 2016)	(Correia, 2016)	Presente trabalho

bh: base húmida; ^a: obtido por diferença de $100 - Cin - (C + H + N + S)$; ^b: este resultado é apresentado com cinza uma vez que não foi possível determinar o teor de cinza por falta de amostra; LD: limite de deteção

O elemento com maior expressão em todos os materiais é o carbono (C), como seria de esperar de materiais carbonáceos. Os *biochars* de gasificação apresentam os teores mais baixos de C, dado o seu conteúdo elevado de cinza (Tabela 3.5). De entre os *biochars* de pirólise, a amostra CP2 apresenta os teores de oxigénio mais elevados, indicativo da presença de mais grupos funcionais oxigenados à sua superfície em comparação com o *biochar* CP1. Entre todas as amostras, o carvão ativado CP1_CO2 apresenta o maior teor de oxigénio, o que poderá indicar a presença significativa de grupos oxigenados à superfície do carvão.

A composição elementar típica de um *biochar* é a seguinte: 67,8 – 86,8 % C m/m, 10,6 – 26,6 % O m/m e 1,2 – 2,9 % H m/m. O *biochar* pode ser aromático ou alifático com mais O que N ou H. O valor de H/C reflete o grau de grafitação do carvão, enquanto que

o valor de O/C reflete o conteúdo de grupos funcionais polares à superfície, a hidrofilia e a estabilidade do *biochar* em solos (Z. Tan et al., 2017).

Através da Tabela 3.6 verifica-se que tal como o carvão ativado, os *biochars* apresentam uma razão atômica H/C relativamente baixa, o que sugere um índice de aromaticidade elevado e uma estrutura relativamente bem carbonizada/grafitizada. O carvão ativado (CP1_CO2) apresentou a maior razão O/C, o que indica que possui um caráter hidrofílico superior aos restantes.

3.4.3. Análise mineral

Na Tabela 3.7 apresentam-se os resultados do conteúdo mineral dos *biochar* e do carvão ativado CP1_CO2.

Tabela 3.7 - Análise mineral dos *biochars* e carvão ativado CP1_CO2

Elemento químico (mg/kg bs)	CP1 ^a	CP2 ^a	CG1 ^b	CG2 ^b	CP1_CO2 ^a
Si	15279	10119	95136	112662	15905
K	5827	10858	7988	2220	11155
Ca	9511	7321	2277	886	27199
Fe	2952	76,7	1991	1028	8186
Al	5685	764	1628	1664	7809
Mg	2254	1493	1519	716	5633
Zn	1074	430	46,4	6,82	1676
Mn	380	52,39	15,7	8,0	910
Na	4394	117	58,1	174	6148
Ni	164	2,78	101	<33,9(LD)	83,5
P	665	1573	35	22	1463
Ti	213	3,49	<187(LD)	193	252
Cr	81,3	7,38	311	157	58,1
Cd	<0,09(LD)	<0,09(LD)	<8,84(LD)	<10,5(LD)	<0,09(LD)
Cu	16,9	17,3	<11,3	<13,5(LD)	30,1
Hg	<0,11(LD)	4,26	<0,33(LD)	<0,39(LD)	<0,11(LD)
Pb	<0,11(LD)	6,63	<27,6(LD)	<32,9(LD)	<0,11(LD)
Referência bibliográfica	Presente trabalho	Presente trabalho	(Reis, 2016)	(Reis, 2016)	Presente trabalho

bs: base seca; ^a: Determinado por ICP-AES; ^b: Determinado por AAS; LD: limite de deteção

O Si é o elemento com maior expressão. Os principais elementos presentes no *biochar* CP1 são o Si, Ca, K, Al, Na, Fe e Mg. No carvão CP1_CO2 os elementos maioritários são os mesmos que no *biochar* a partir do qual este carvão ativado foi obtido existindo um aumento na sua concentração, devido a um efeito de concentração consequente do processo de ativação onde ocorre perda de massa do carbonizado. Si e K são os principais elementos do *biochar* CP2, como já acontecia no material de partida (podas de vinha), seguindo-se o Ca, P e Mg.

Os principais elementos presentes no CG1 são o Si, K, Ca, Al, Fe e Mg, enquanto que na amostra CG2, os elementos principais são o Si, K, Al e Fe. As concentrações elevadas de Si devem-se ao facto dos materiais de partida, nomeadamente a casca de arroz, possuírem elevados teores de Si.

O conteúdo mineral destes *biochars* poderá ter alguma influência no estudo de adsorção de fósforo através da afinidade que alguns destes elementos têm com o P em meio líquido, nomeadamente o Mg, Al, Ca e Fe.

Se aplicado no solo, o conteúdo mineral do *biochar* aumenta o seu valor nutricional, em particular com a presença de Ca e Mg, os quais são bons para solos de reduzida produtividade e arenosos (Z. Tan et al., 2017).

3.4.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos carvões é importante para se conhecer o grau de conversão e a estabilidade térmica destes materiais. Pela Figura 3.3 (a) pode-se concluir que a amostra CP1 é termicamente estável na gama de temperaturas ensaiadas, perdendo cerca de 12 % da sua massa a 850 °C. O carvão ativado (Figura 3.3 (b)) correspondente, CP1_CO2, também apresenta estabilidade térmica significativa, perdendo apenas 10 % da sua massa para as temperaturas mais elevadas.

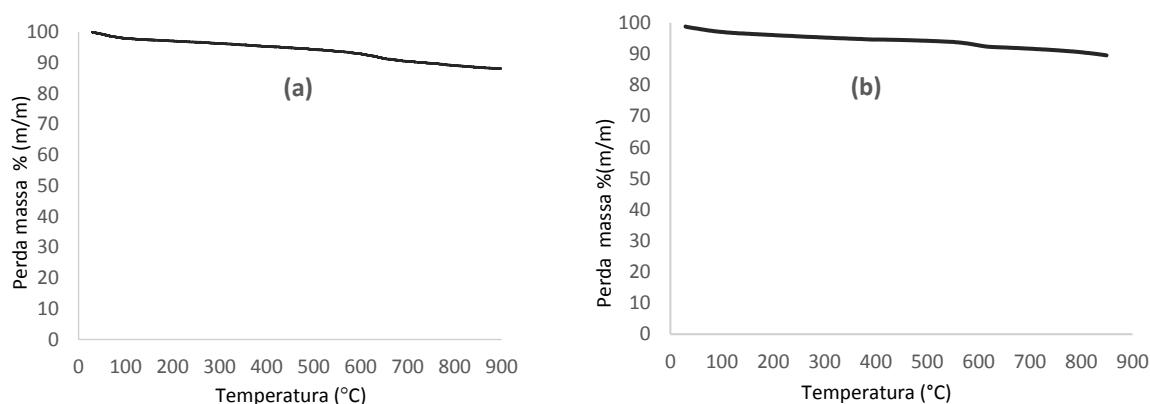


Figura 3.3 - TGAs dos carvões CP1 (a) e CP1_CO2 (b)

Em relação aos carvões CP2 e CP2_CO2-2, observa-se na Figura 3.4 (a) e (b) perdas de massa, em ambos os materiais, inferiores a 15 %. Até 600 °C estes carvões apresentam elevada estabilidade térmica, mas acima desta temperatura sofrem alguma degradação, embora pouco significativa.

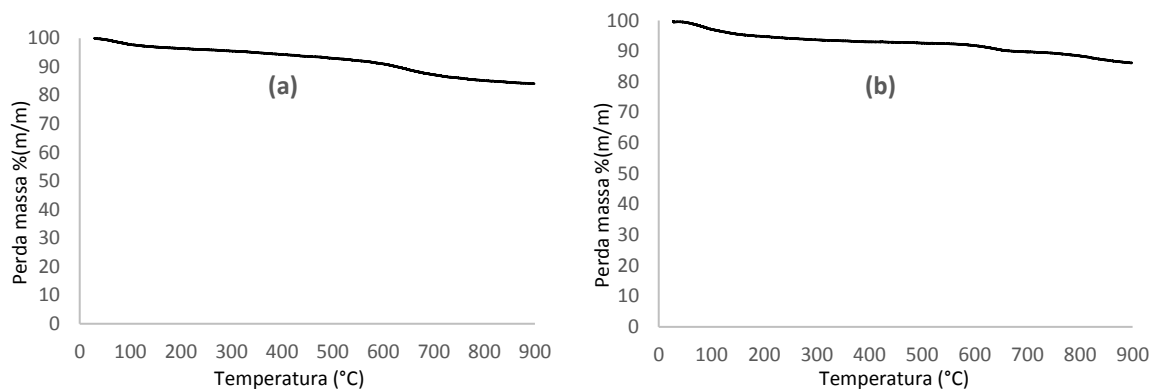


Figura 3.4 - TGAs dos carvões CP2 (a) e CP2_CO2-2 (b)

A Figura 3.5 (a) e (b) apresenta as curvas TGA relativas aos *biochars* de gasificação CG1 e CG2, respetivamente, podendo observar-se que ambos os materiais são altamente estáveis com o aumento da temperatura, apresentando perdas de massa inferiores a 10 %.

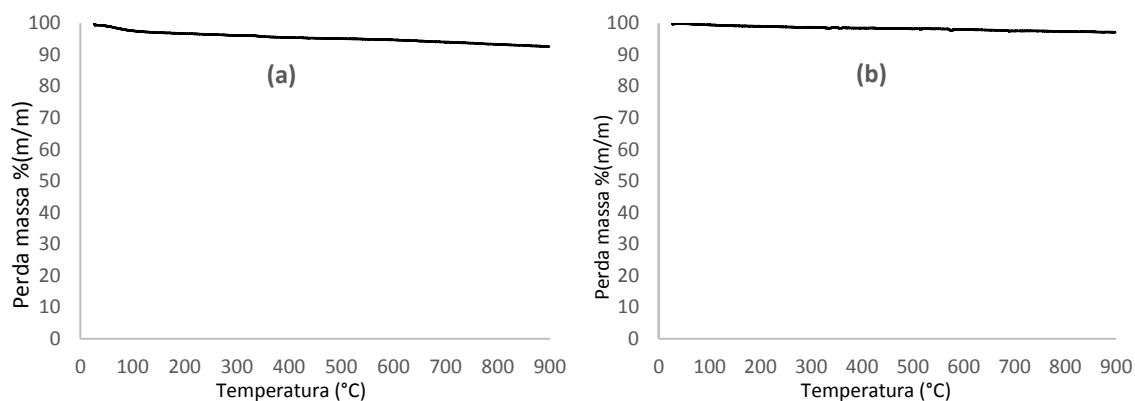


Figura 3.5 - TGAs dos *biochars* de gasificação CG1 (a) e CG2 (b)

3.4.5. Determinação do pH_{pzc}

O pH de um *biochar* ou de um carvão ativado depende do material precursor utilizado na sua produção, das condições de carbonização e do seu conteúdo em cinza. Por norma, o pH de um *biochar* ou de um carvão ativado é alcalino ou neutro (Z. Tan et al., 2017), exceto se forem feitos alguns tratamentos químicos à superfície dos materiais.

Na Tabela 3.8 apresentam-se os valores de pH_{pzc} (pH no ponto de carga nula) dos *biochars* e do carvão ativado CP1_CO2.

Tabela 3.8 - pH no ponto de carga zero dos *biochars* e carvão ativado CP1_CO2

	CP1	CP2	CG1	CG2	CP1_CO2
pH_{pzc}	8,50	9,80	9,67	9,56	11,8
Referência bibliográfica	(Correia, 2016)	Presente trabalho	Presente trabalho	Presente trabalho	(Correia, 2016)

Do *biochar* CP1 para o carvão ativado CP1_CO2 é possível verificar-se um aumento do valor de pH_{pzc} ; ao proceder-se à ativação física do *biochar* CP1, a matéria inorgânica não volátil fica concentrada no carvão ativado resultante, o que leva a um aumento do teor de cinza (Tabela 3.5); assim o carvão ativado adquire carácter mais alcalino. Os *biochars* CP2, CG1 e CG2 têm também um carácter marcadamente básico associado sobretudo ao teor de cinza destes materiais.

3.4.6. Caracterização textural

A área específica aparente, A_{BET} , de um carvão, que depende da área total porosa e do volume dos microporos, é muitas vezes considerada como o fator-chave para a utilização dos *biochars* e carvões ativados como adsorventes (Qian et al., 2015; Z. Tan et al., 2017) Na Tabela 3.9 são apresentados os parâmetros texturais obtidos através das isotérmicas de adsorção-dessorção de N_2 dos *biochars* e dos carvões ativados estudados no presente trabalho.

Tabela 3.9 - Parâmetros texturais dos *biochar* e carvões ativados

	CP1	CP2	CG1	CG2	CP1_CO2	CP2_CO2-1	CP2_CO2-2
A_{BET} (m^2/g)	94	15	169	63	745	485	748
V_{micro} (cm^3/g)	0,03	n.q.	0,06	0,03	0,25	0,17	0,27
V_{total} (cm^3/g)	0,05	0,01	0,09	0,05	0,32	0,22	0,33
V_{meso} (cm^3/g)	0,25	0,01	0,03	0,02	0,07	0,05	0,06
Referência bibliográfica	(Correia, 2016)	Presente trabalho	(Reis, 2016)	(Reis, 2016)	(Correia, 2016)	Presente trabalho	Presente trabalho

n.q: não quantificável

Tendo por base os resultados da caracterização textural é evidente que o resíduo das podas de vinha pode ser utilizado como precursor de carvão ativado, tendo desenvolvido bem a sua estrutura porosa após as ativações do *biochar* CP2. Os carvões

ativados obtidos (CP2_CO2-1 e CP2_CO2-2) apresentaram um aumento significativo da área superficial comparativamente ao *biochar* CP2, em particular o carvão ativado CP2_CO2-2 que sofreu ativação física com CO₂ durante mais tempo (2 h) do que a amostra CP2_CO2-1 (1 h).

O *biochar* CP1, apesar de não ter sofrido qualquer processo de ativação, apresenta uma área superficial relativamente interessante e um bom volume mesoporoso. Quando ativado (CP1_CO2) durante 5 horas com CO₂ a sua área microporosa aumentou significativamente. É interessante notar que para se obter áreas específicas semelhantes para os carvões ativados CP1_CO2 e CP2_CO2-2, os *biochars* CP1 e CP2 foram sujeitos a tempos de ativação com CO₂ muito distintos. A presença de K em concentrações bastante mais elevadas no *biochar* CP2 (Tabela 3.7) poderá ter catalisado o processo de ativação, sendo necessário menos tempo para se obter um mesmo resultado.

Nos *biochars* de gasificação verificou-se que o material CG1 ficou com uma estrutura porosa melhor desenvolvida do que o *biochar* CG2, o que se deve provavelmente aos materiais de partida, uma vez que o processo de gasificação decorreu nas mesmas condições. A análise morfológica, estrutural e elemental da superfície dos carvões foi realizada por SEM-EDS nos *biochars* CP1, CP2, CG1 e CG2.

A Figura 3.6 apresenta a imagem SEM do *biochar* CP1 e o seu respetivo espectro EDS. Pode-se observar que as partículas deste *biochar* apresentam já alguma estrutura porosa relativamente bem definida. O espectro EDS mostra a existência, na partícula selecionada, de elementos como o C, O e K, o que poderá indicar a presença de óxidos de potássio.

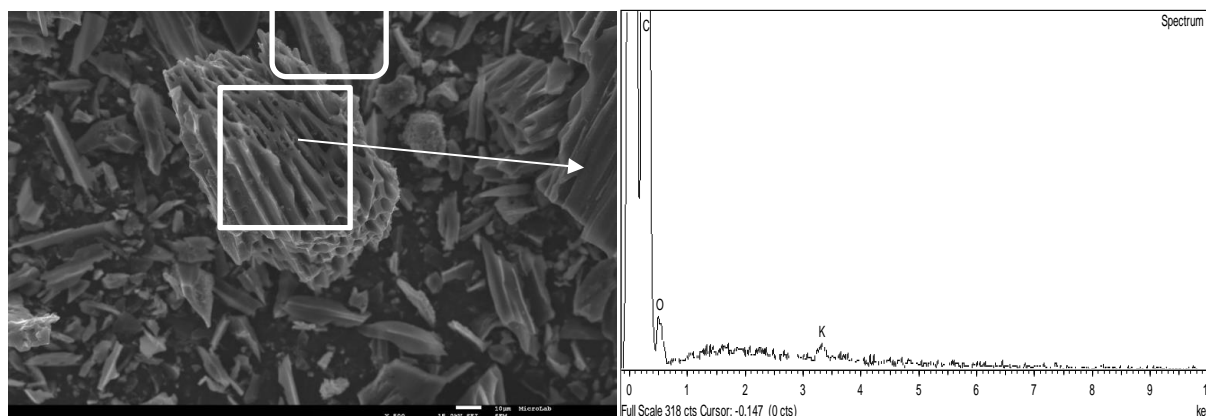


Figura 3.6 - Imagem SEM da amostra CP1 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espectro EDS (direita)

A Figura 3.7 apresenta a imagem SEM de partículas do *biochar* CP2, podendo observar-se uma porosidade incipiente. O espectro obtido mostra, tal como para o *biochar* CP1, a presença dominante na partícula escolhida, de C, O e K.

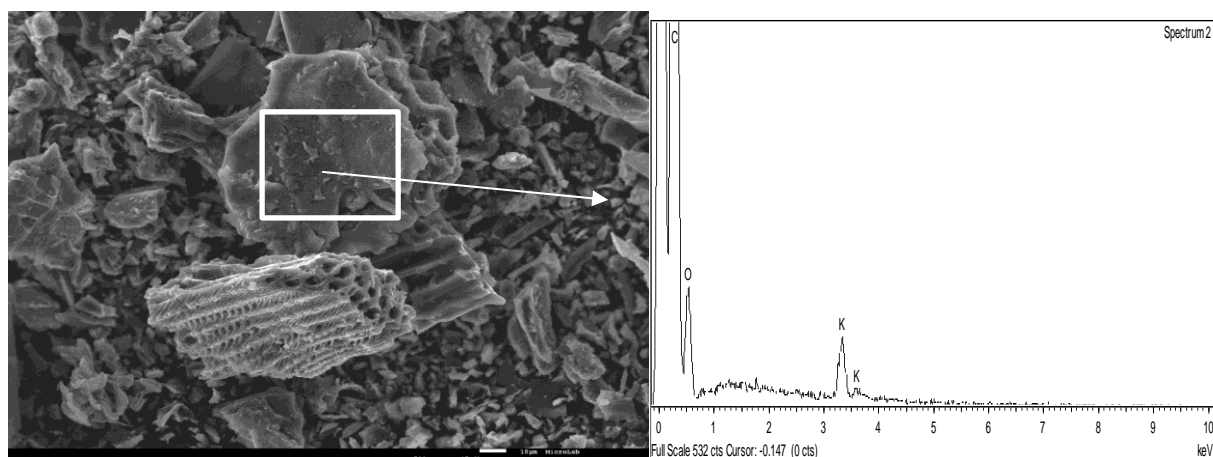


Figura 3.7 - Imagem SEM da amostra CP2 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espetro EDS (direita)

As imagens SEM nas Figuras 3.8 e 3.9 indicam que as partículas dos *biochars* de gasificação apresentam superfícies rugosas e heterogêneas, morfologia típica de materiais com muitas espécies minerais na sua superfície. As partículas selecionadas para ampliação apresentavam como elemento dominante o carbono, indicando que são partículas de matriz essencialmente carbonácea. O Si é o elemento metálico com maior representatividade nos espetros EDS de ambos os *biochars*, o que está de acordo com os resultados da análise mineral (Tabela 3.7). Também se observa em ambos os espetros EDS a presença de K e Ca, outros elementos metálicos predominantes na composição mineral destes *biochars*.

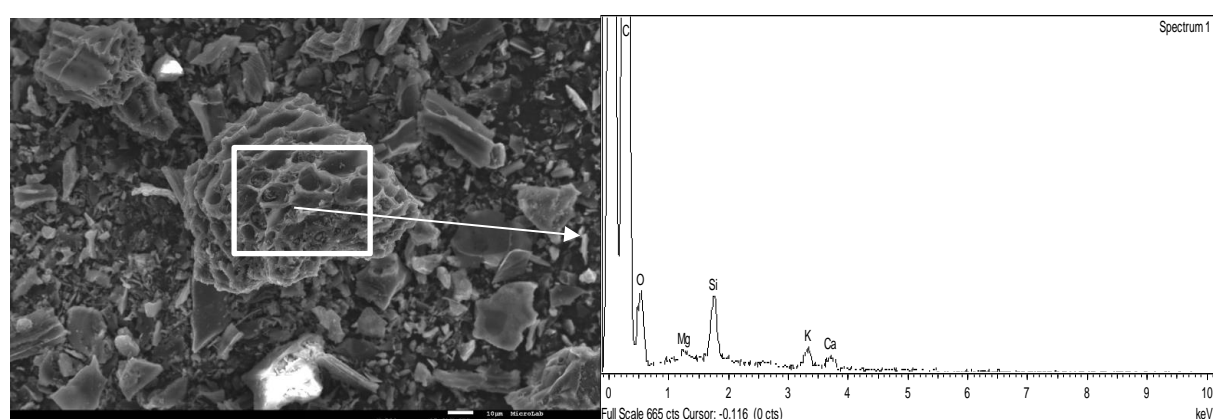


Figura 3.8 - Imagem SEM da amostra CG1 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espetro EDS (direita)

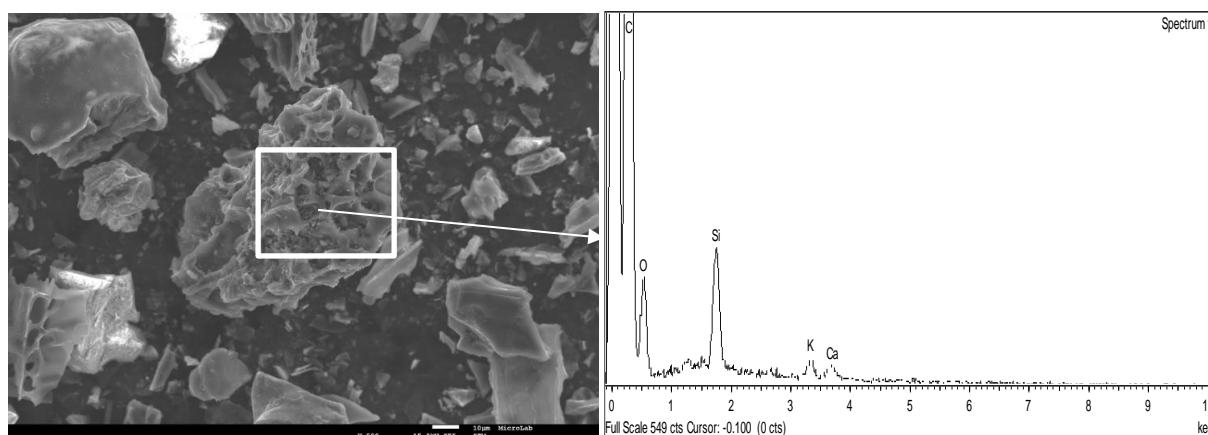


Figura 3.9 - Imagem SEM da amostra CG2 com ampliação 500X (esquerda) e respetivo espetro EDS (direita)

3.5. Ensaios de adsorção de P

Os ensaios de adsorção de P tiveram início com o estudo do efeito do pH inicial do meio, seguindo-se o estudo do efeito da massa de *biochar* no processo de adsorção e o estudo do efeito do tempo de contacto.

Na Figura 3.10 encontra-se representada a reta de calibração utilizada para a quantificação de P nos ensaios de adsorção.

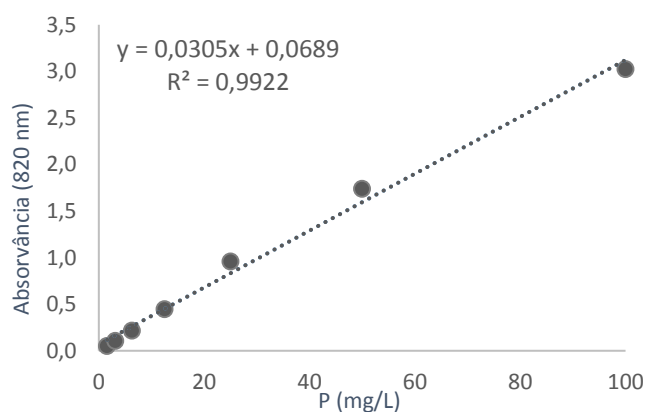


Figura 3.10 - Reta de calibração para a quantificação de fósforo

3.5.1. Estudo do efeito do pH do meio

O objetivo deste estudo consistiu em analisar a capacidade e eficiência de remoção de fósforo pelos *biochars* com diferentes valores de pH inicial do meio, tendo também em consideração a especiação do P em função do pH.

De uma forma geral, o P precipita em meios alcalinos e solubiliza em meios ácidos. Dependendo do pH do meio, o P pode existir na forma de H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} (Chen et al., 2017; Shi et al., 2011), tal como se apresenta no diagrama de especiação da Figura 3.11 onde se observa que para os valores de pH testados no presente trabalho (pH 5 a pH 10), o P encontra-se nas espécies químicas H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

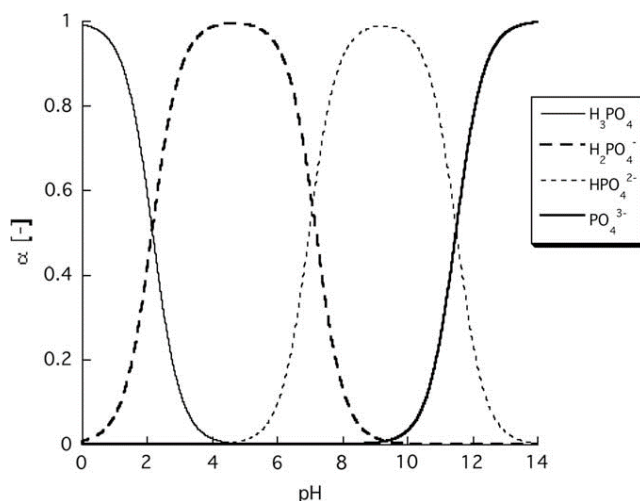


Figura 3.11 - Especiação do fósforo em função do pH do meio (Kaikake et al. 2009)

Na Figura 3.12 apresentam-se os resultados do estudo do efeito do pH inicial do meio na adsorção de P pelos *biochars* CP1 e CP2 e carvão ativado CP1_CO2.

Os resultados sugerem que o pH ideal para a remoção de fósforo pelo *biochar* CP1 seria de 10, pois este *biochar* apresentou uma capacidade de adsorção, q_e , de 2,27 mg P/g *biochar*. O *biochar* CP2 demonstrou uma capacidade de adsorção ligeiramente superior a pH 9 (2,62 mg P/L). A maior capacidade de remoção de fosfato situou-se a valores de pH do meio acima do pH_{pzc} para os dois *biochars*, o que significa que os adsorventes tinham cargas negativa à superfície, logo o mecanismo não deverá ter sido atração eletrostática.

O carvão ativado CP1_CO2 apresentou o melhor desempenho do conjunto dos três materiais, para qualquer valor de pH inicial. A remoção mais elevada ocorreu no pH inicial 7, com q_e de 3,79 mg P/L e uma percentagem de remoção de 16,7 %. Neste caso, o pH do meio era inferior ao pH_{pzc} do carvão ativado (11,8), pelo que o carvão estaria carregado positivamente à sua superfície o que seria favorável à adsorção dos aniões fosfato. Contudo, não será de excluir a ocorrência de alguma precipitação do P, uma vez que o pH final foi de 9,30 e, para este valor de pH, deverão existir no meio algumas espécies químicas de P insolúveis.

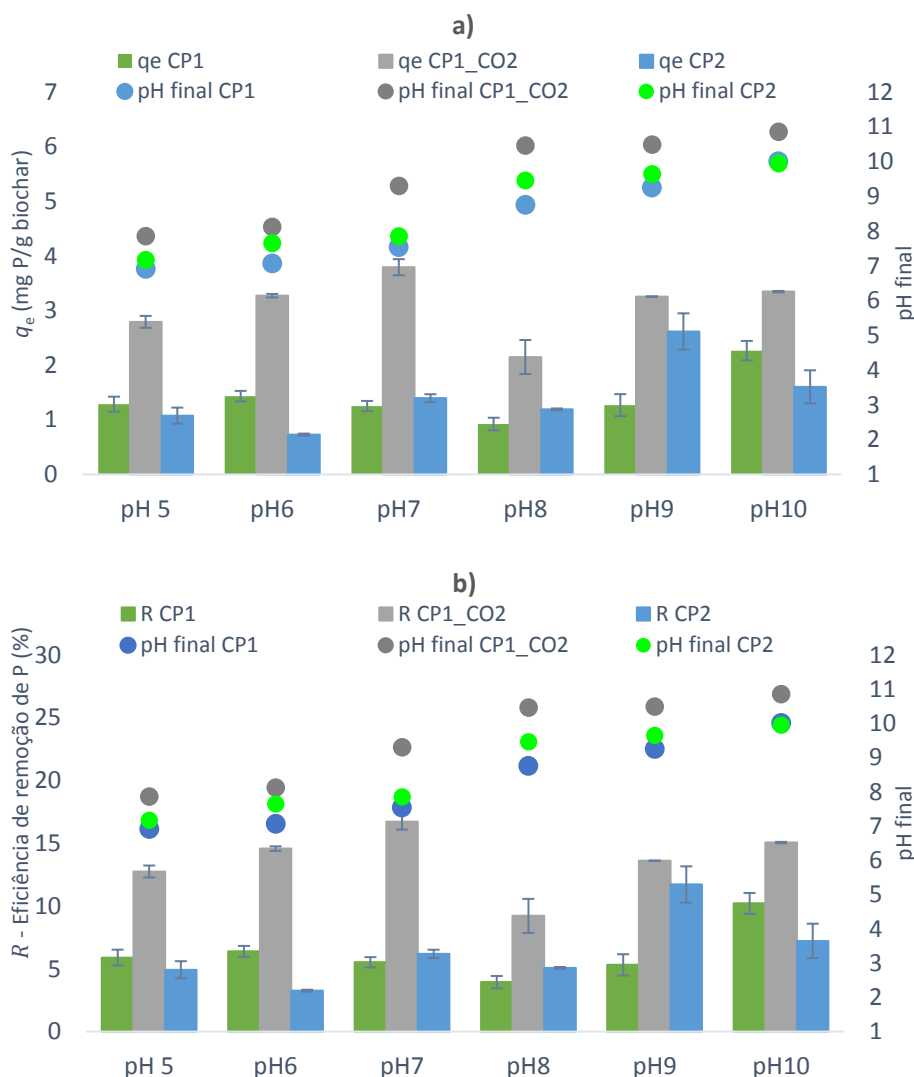


Figura 3.12 - Efeito do pH na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CP1 e CP2, e pelo carvão ativado CP1_CO2 (S/L = 4; tempo de contacto = 24 h)

Lou et al. (2016) estudaram a adsorção de fosfato por quatro *biochars* produzidos a partir de serradura de pinheiro coreano (*Pinus koraiensis*); foram utilizadas duas temperaturas de pirólise diferentes (300 e 500 °C), com e sem ativação por vapor. Os quatro materiais apresentaram pouca afinidade na adsorção de fosfato a partir de uma solução aquosa, com as quantidades máximas absorvidas de fosfato para os quatro *biochars* compreendidas entre 1,0 e 1,4 mg P/g a pH 7. Estes autores referem ainda que o pH aumenta durante a adsorção, processo este que pode causar precipitação, pelo que este mecanismo não pode ser totalmente negligenciado.

Interações físicas e químicas, incluindo forças de dispersão, interações eletrostáticas, complexação e precipitação são mecanismos que podem estar envolvidos na interação entre a superfície do *biochar* e os íons fosfato. Quando o pH é maior do que o pH_{pzc} dos materiais adsorventes, os grupos funcionais atuam como bases de Lewis, apresentando cargas negativas (Lou et al., 2016).

A maioria dos materiais utilizados na adsorção de P contêm íons metálicos, como Mg, Ca, Al e Fe, que podem complexar e precipitar o P. Para os *biochars* que não contenham íons metálicos em abundância, é difícil ocorrer adsorção quando existem forças eletrostáticas repulsivas (Lou et al., 2016).

Jung et al. (2015) indicam que, entre os diferentes cinco *biochars* ensaiados (madeira de carvalho, resíduo de bambu, soja e casca de amendoim produzidos a 700 °C durante 3 h e o de resíduo de milho a 450 °C), apenas o *biochar* derivado de casca de amendoim apresentou uma boa capacidade de adsorção. Este resultado foi explicado pela razão Ca/P adequada. Este estudo permite concluir que a capacidade de adsorção dos *biochars* depende, em grande parte, das matérias-primas utilizadas na sua produção e da sua composição mineral, além da sua porosidade.

Sob o ponto de vista de utilização, não é significativo como a remoção de fósforo ocorre, se o mecanismo é por adsorção ou precipitação, mas por forma a reduzir-se o mecanismo de precipitação nos ensaios seguintes optou-se por manter o pH 7, como pH inicial do meio.

Na Figura 3.13 apresentam-se os resultados do efeito do pH inicial na capacidade de adsorção (a) e na respetiva eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CG1 e CG2.

De um modo geral, o *biochar* CG1 apresentou o melhor desempenho da remoção do P para diferentes valores iniciais de pH. Para ambos os *biochars*, o melhor desempenho na remoção de P foi observado para valores de pH inicial de 9, o que pode estar associado à ocorrência de alguma precipitação. O elevado conteúdo de matéria mineral destes dois *biochars* é a razão provável para a maior capacidade de adsorção de P quando comparado com os *biochars* e carvão ativado de pirólise, para as mesmas condições de ensaio.

Nestas condições, os íons fosfato encontram-se carregados negativamente, e a superfície dos *biochars* (pH_{pzc} ligeiramente superior a 9) também deverá apresentar algumas cargas negativas. Deste modo, deverão ocorrer forças de repulsão entre íons de fosfato e a superfície adsorvente do *biochar*.

É conhecido que a precipitação do fosfato é favorecida por condições alcalinas, na presença de catiões Ca e Mg, uma vez que estes favorecem a precipitação daquele ião (Zeng et al., 2013). As reações de precipitação ocorrem frequentemente com o processo de adsorção, sendo por vezes difícil distinguir-se esses processos individualmente, pelo que nos ensaios do efeito da razão S/L e do efeito do tempo de contacto optou-se por utilizar um pH inicial de 7, por forma a reduzir-se o mecanismo de precipitação.



Figura 3.13 - Efeito do pH na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CG1 e CG2 (concentração inicial = 100; S/L = 4; tempo de contacto = 24 h)

3.5.2. Estudo do efeito da razão Sólido/Líquido (S/L)

O objetivo deste estudo consistiu em avaliar a influência que a quantidade de *biochar* teria sobre a capacidade de adsorção e eficiência de remoção do íon fosfato. Para tal estudaram-se cinco razões S/L.

Na Figura 3.14 apresenta-se a capacidade de adsorção (a) e a respetiva eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CP1 e CP2, em função de cinco razões S/L.

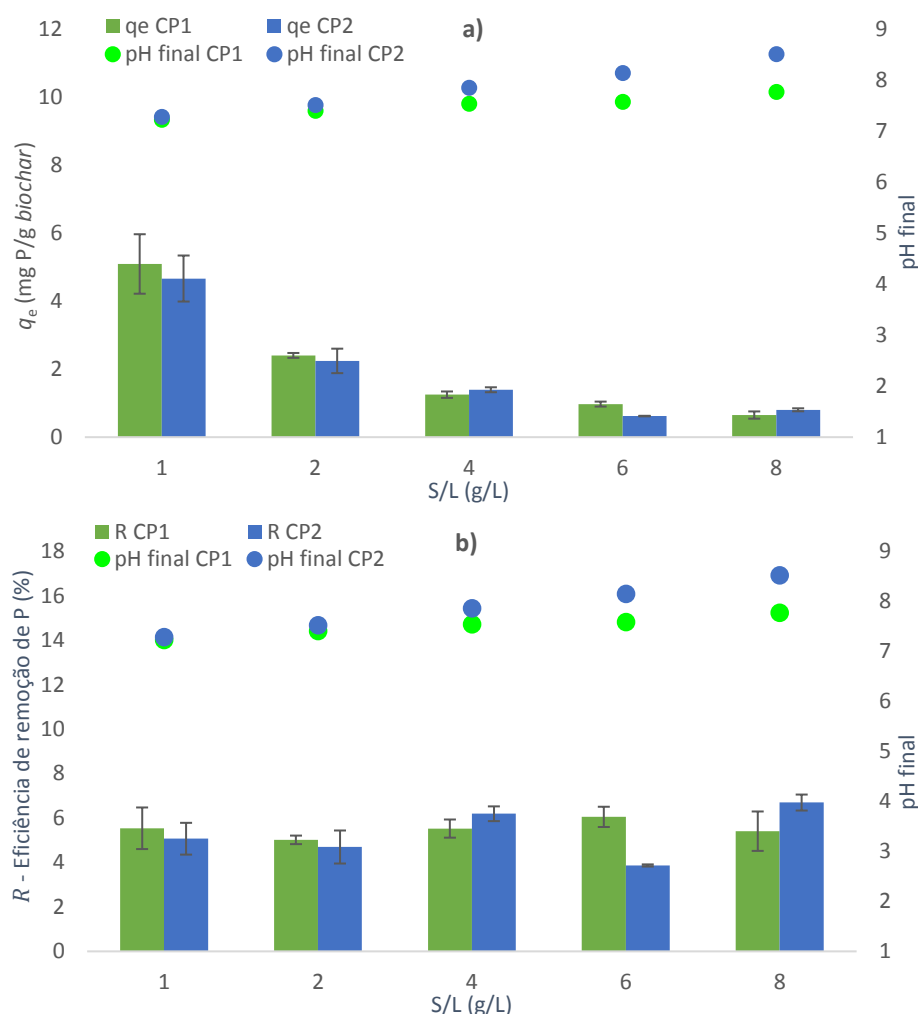


Figura 3.14 - Efeito da razão S/L na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CP1 e CP2 (concentração inicial = 100 mg P/L pH = 7; Tempo de contacto = 24 h)

Globalmente, os *biochars* CP1 e CP2 apresentaram um desempenho muito semelhante na remoção de P.

Ao diminuir-se a quantidade de *biochar* para o mesmo volume de solução de P é expectável que a capacidade de adsorção (q_e) aumente, uma vez que passa a existir mais quantidade de fósforo disponível. O contrário acontece quando a proporção de *biochar* é maior. Relativamente à eficiência de remoção de P (R), não existem diferenças assinaláveis entre os dois *biochars* para os diferentes valores de S/L, observando-se uma ligeira tendência crescente na percentagem de remoção com o aumento da razão S/L.

O mesmo se verificou com os *biochar* CG1 e CG2; os valores de q_e aumentaram com a diminuição da quantidade de *biochar* e R manteve-se entre os mesmos valores (Figura 3.15), à exceção da razão S/L de 8 g/L onde o CG1 apresentou um aumento da percentagem de remoção de P. O *biochar* CG1 demonstrou sempre melhores resultados de remoção de P comparativamente ao *biochar* CG2.

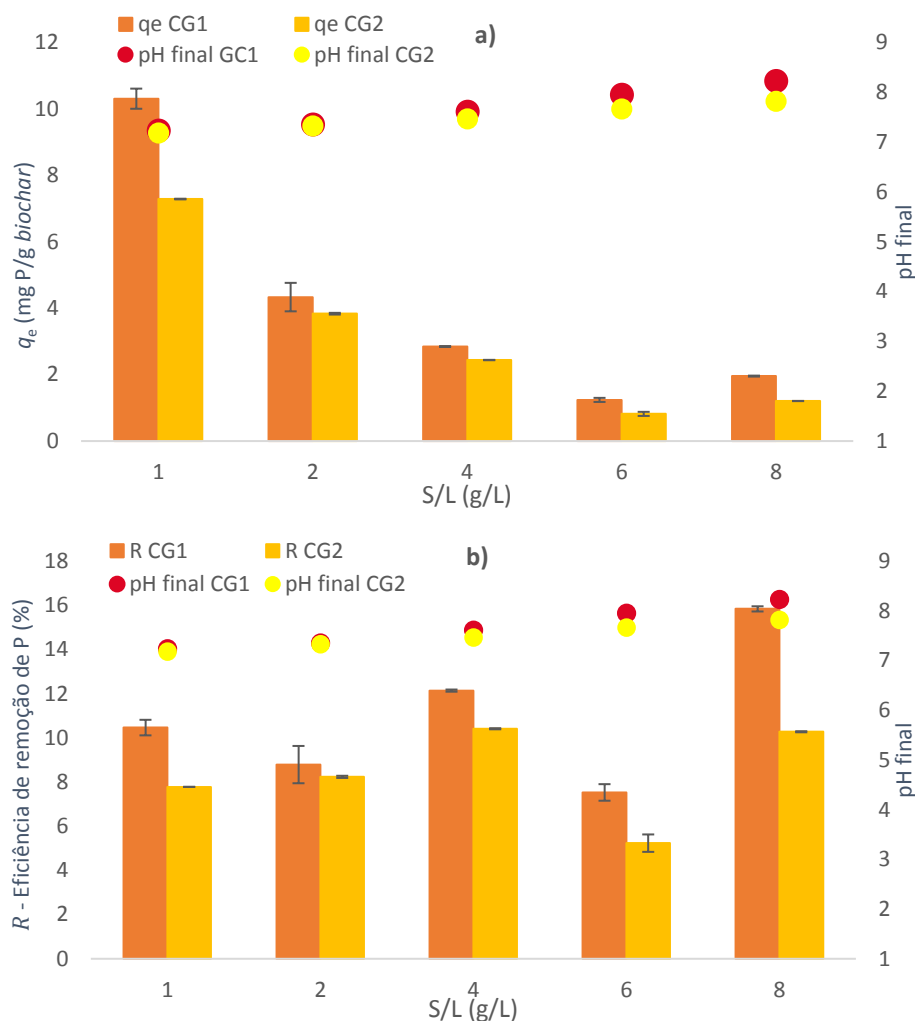


Figura 3.15 - Efeito da razão S/L na capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P pelos *biochars* CG1 e CG2 para as cinco razões S/L (concentração inicial = 100 mg P/L; pH = 7; Tempo de contacto = 24 h)

Com base nos resultados obtidos neste estudo, optou-se por utilizar a razão S/L de 1 g/L para os restantes estudos.

3.5.3. Efeito do tempo de contacto - Estudo cinético

Os resultados experimentais obtidos no estudo cinético de remoção de P, assim como as curvas que descrevem o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, são apresentados na Figura 3.16 para os *biochars* de pirólise CP1 e CP2.

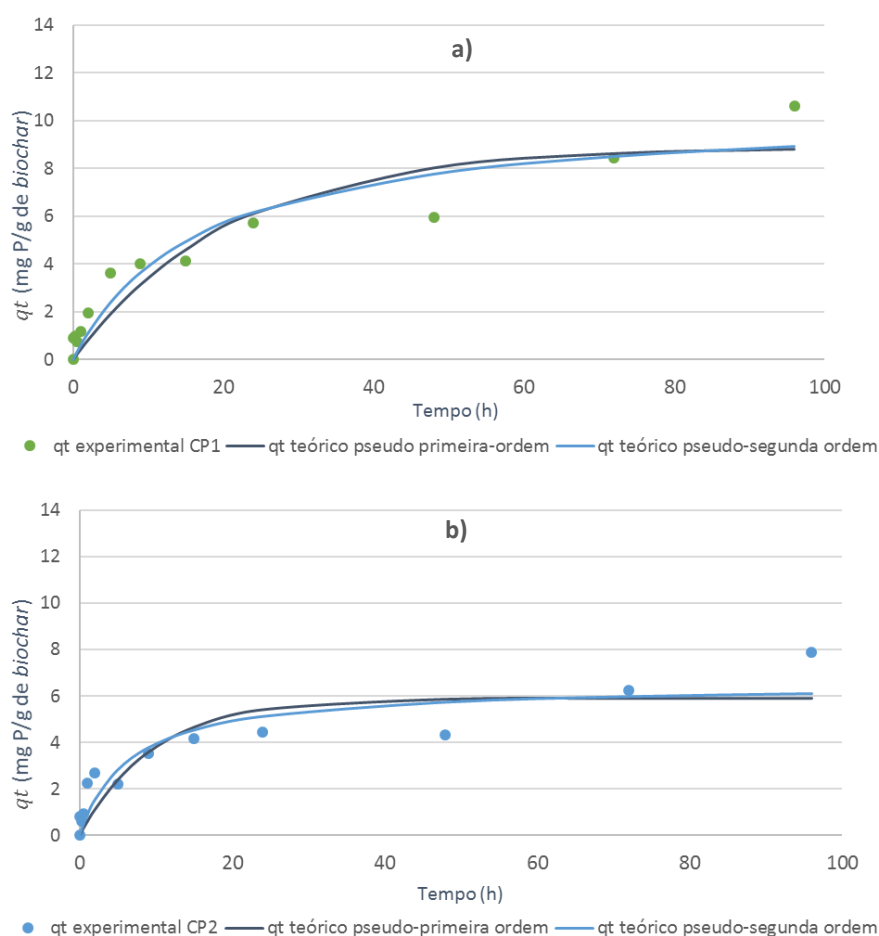


Figura 3.16 - Estudo cinético de remoção de P pelos *biochars* CP1 (a) e CP2 (b) (concentração inicial = 100 mg P/L pH = 7; S/L = 1 g/L)

O comportamento destes dois *biochars* ao longo do tempo é semelhante entre eles. Estes materiais apresentaram uma primeira fase de adsorção até às 48 horas, onde se poderia dizer que atingiram o equilíbrio se o estudo não tivesse continuado. Os pontos entre as 72 e 96 horas de ensaio demonstram que a capacidade de adsorção ainda aumentou, com uma segunda fase de remoção.

Na Figura 3.17 encontram-se os resultados experimentais obtidos no estudo cinético de remoção de P pelos *biochars* CG3 e CG4, assim como as curvas que descrevem o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

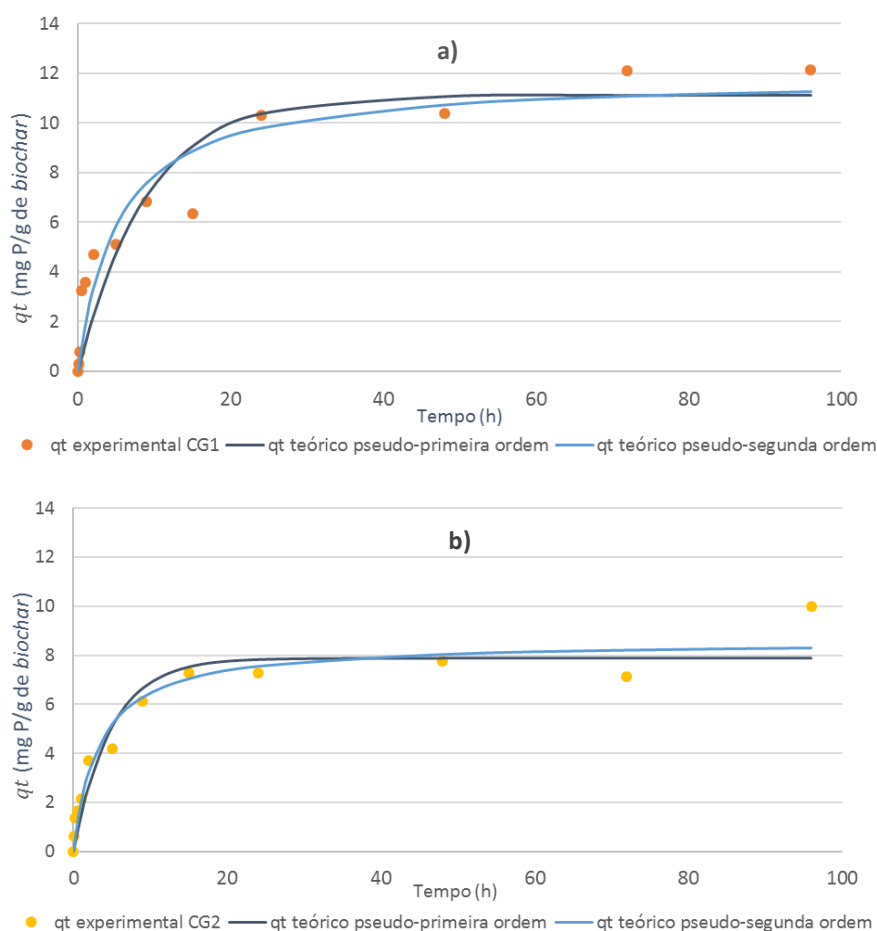


Figura 3.17 - Estudo cinético de remoção de P pelos *biochars* CG1 (a) e CG2 (b) (concentração inicial = 100 mg P/L; pH = 7; S/L = 1 g/L)

Os dois *biochars* (CG1 e CG2) apresentam um comportamento mais distinto ao longo do tempo de contacto. O *biochar* CG2 (Figura 3.17 (b)) apresenta um comportamento mais constante até às 72 horas, e após este tempo a remoção de P aumenta às 96 horas. Por outro lado, o *biochar* CG1 (Figura 3.17 (a)) tem um comportamento mais inconstante na fase inicial da adsorção e começa a atingir o equilíbrio de adsorção a partir das 48 horas.

Os resultados dos ajustes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram obtidos por meio de modelação com a função *Solver* do Microsoft Excel e encontram-se apresentados na Tabela 3.10. Nesta tabela é também apresentada uma comparação dos resultados experimentais obtidos no ajustamento dos modelos cinéticos com dados publicados na bibliografia.

Tabela 3.10 - Resultados do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais do estudo cinético. Comparação dos resultados com dados publicados na bibliografia

Adsorvente	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem				Modelo cinético de pseudo-segunda ordem				Referência bibliográfica
	SMQ	k_f (1/h)	q_e (mg/g)	R^2	SMQ	k_s (g/mg.h)	q_e (mg/g)	R^2	
CP1	15,4	0,05	8,91	0,91	11,3	0,01	10,5	0,93	Presente trabalho
CP2	14,1	0,10	5,90	0,83	10,4	0,02	6,53	0,86	Presente trabalho
CG1	29,2	0,11	11,1	0,91	19,0	0,02	11,9	0,93	Presente trabalho
CG2	9,90	0,21	7,89	0,94	6,41	0,04	8,57	0,95	Presente trabalho
Biochar de casca de amendoim	-	0,72	2,74	0,95	-	0,35	3,02	0,99	(Jung et al., 2015)
Biochar de <i>Eucalyptus polybractea</i>	-	2,03	4,51	0,87	-	0,59	4,76	0,91	(Zhang et al., 2016)

SMQ - Soma dos mínimos quadrados

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais de remoção de fósforo, pelo facto de terem sido obtidos coeficientes de determinação mais elevados. Os valores de q_e teóricos estão bastante próximos dos valores de q_e obtidos no ensaio experimental.

Vikrant et al. (2018) indica que, na maioria dos estudos de remoção de P por *biochar*, a cinética de remoção pode ser descrita com maior precisão pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o que foi confirmado no presente trabalho.

Quando observamos os resultados obtidos por Jung et al. (2015) e Zhang et al. (2016) pode concluir-se que também nesses estudos o modelo de pseudo-segunda ordem foi que apresentou o melhor ajuste. O *biochar* de casca de amendoim (700 °C durante 3 horas), apresentou uma A_{BET} muito superior aos *biochar* em estudo (328 m²/g) e a sua capacidade de adsorção não demonstrou ser maior. O mesmo se verificou para o *biochar* de *eucalyptus polybractea* (pirólise a 720 °C durante 20 minutos e A_{BET} de 233 m²/g).

3.5.4. Estudos pós-adsorção de P

Após a realização dos estudos de adsorção de P, procedeu-se à execução de um ensaio de adsorção para os *biochars* CP1, CP2, CG1 e CG2 com uma solução de P com

concentração inicial de 100 mg/L, pH inicial de 7, razão S/L de 1 g/L e tempo de contacto de 96 h.

Na Figura 3.18 apresentam-se os resultados da capacidade de adsorção (a) e a eficiência de remoção (b) de P obtidos para os quatro *biochars*.

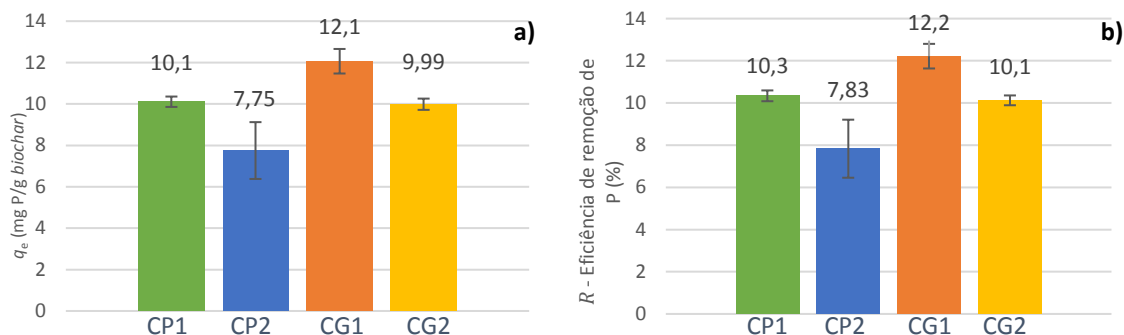


Figura 3.18 - Capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de P dos *biochars* CP1, CP2, CG1 e CG2 para uma concentração inicial de P de 100 mg/L, razão S/L de 1 g/L e tempo de contacto de 96 h

Os valores de q_e e de eficiência de remoção foram semelhantes aos obtidos no ensaio do estudo cinético, para o tempo de contacto de 96 horas.

As concentrações de Al, Ca, Fe, K, Mg e Na foram determinadas na solução de fósforo e nos filtrados de cada *biochar*. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.19.

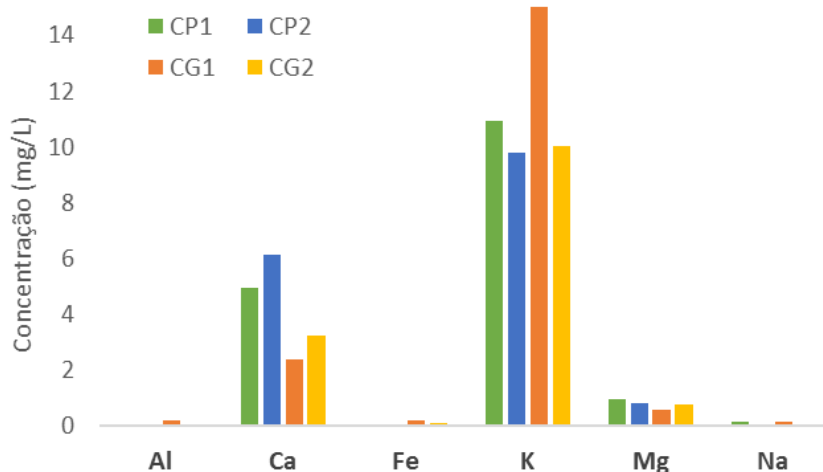


Figura 3.19 - Quantificação de elementos desorvidos durante os ensaios de adsorção de P com os *biochar* CP1, CP2, CG1 e CG2 (concentração inicial = 100 mg P/L, razão S/L de 1 g/L e tempo de contacto de 96 h)

Durante o ensaio de adsorção de P, todos os *biochar* libertaram para o meio os elementos K, Ca e Mg. O K foi o elemento que apresentou as concentrações mais elevadas, seguido do Ca e Mg. O *biochar* CG1 apresentou o maior incremento de K para o meio, sendo também este o *biochar* com a eficiência de remoção de fósforo mais elevada.

A adsorção de fosfato em soluções aquosas é geralmente conduzida pelos grupos funcionais presentes na superfície, área superficial de adsorção e pela formação de complexos com íons metálicos. No caso dos *biochars* que não contêm íons metálicos abundantes, a adsorção será difícil de ocorrer quando estão presentes forças eletrostáticas repulsivas (Zeng et al. 2013; Lou et al. 2016).

Deste modo, pode concluir-se que a adsorção de P pode ter ocorrido por complexação iônica e precipitação do P com K, Ca e Mg.

3.5.4.1. Caracterização ecotoxicológica

Os resultados da caracterização ecotoxicológica das soluções contendo P, antes e após o ensaio de adsorção, encontram-se presentes na Tabela 3.11.

Os resultados de ecotoxicidade foram expressos em $CE_{50} - 30$ (% v/v), que representa a concentração efetiva, expressa em % v/v, de eluato que provoca uma redução de 50 % da bioluminescência da bactéria *V. fischeri*, para 30 minutos de exposição da bactéria aos eluatos dos *biochars* e à solução de P. Os resultados foram depois convertidos em Unidades de Toxicidade (UT). Por fim, associou-se a cada valor de UT uma classe de toxicidade. Esta metodologia segue a proposta de Lapa et al. (2002).

Tabela 3.11 - Caracterização e classificação ecotoxicológica dos eluatos obtidos nos ensaios de adsorção de P

Parâmetro ecotoxicológico	Solução de P	CP1	CP2	CG1	CG2
CE_{50-30} (% v/v)	>99,0	>99,0	>99,0	>99,0	>99,0
UT	<1	<1	<1	<1	<1
Classe de toxicidade	1	1	1	1	1

Tanto a solução inicial de P quanto os eluatos dos *biochars* apresentaram valores de $CE_{50-30} > 99,0$ %, tendo assim sido classificados como não tendo ecotoxicidade significativa (Classe 1) para a bactéria *V. fischeri*.

3.6. Ensaio de dessorção de P

Para as duas condições testadas (ácido cítrico a pH 3 e água sem alteração do valor de pH), a quantidade de fósforo dessorvida não foi suficiente para ser quantificada pela reta de calibração, ficando abaixo da concentração do menor padrão (1,56 mg P/L).

Na Tabela 3.12 apresentam-se os resultados de dessorção obtidos para cada *biochar*.

Tabela 3.12 - Percentagem de dessorção de fósforo pelos *biochars*

<i>Biochar</i>	Ácido cítrico (% dessorção)	Água (% dessorção)
CP1	<14,8	<14,7
CP2	<19,6	<19,7
CG1	<13,0	<13,8
CG2	<16,2	<18,4

Os resultados apresentados na Tabela 3.12 demonstram que as condições do ensaio de dessorção devem ser melhoradas, nomeadamente no que diz respeito ao tempo de contacto dos *biochars* com o meio e no que se refere à massa de P emitida para o meio. O tempo de contacto deve ser aumentado e a massa de P libertada para o meio deve também ser aumentada através do aumento da massa dos *biochars*. Nestes ensaios deve ter-se em consideração que o processo de dessorção é influenciado pela concentração de P nos *biochars* (Zeng et al. 2013).

Comparativamente aos trabalhos de Kizito et al. (2017) e de Hale et al. (2013), os resultados obtidos no presente trabalho são muito inferiores. No estudo de dessorção realizado por Kizito et al. (2017) foi utilizada água destilada (pH 7) e ácido sulfúrico (pH 4,5) para simular as condições neutras e ácidas de um solo. Estes autores obtiveram para todos os *biochars* estudados utilizando água destilada uma recuperação de fósforo de entre 57 e 78 %. Nas condições de dessorção utilizadas por Hale et al. (2013), através de filtros de papel impregnados com óxido de ferro, estes autores obtiveram uma recuperação de P de 37 %, para o *biochar* de casca de cacau, e de 25 %, para o *biochar* de espiga de milho. Os resultados obtidos no ensaio de dessorção da presente dissertação são efetivamente inferiores a estes valores, devido fundamentalmente ao facto da massa de P removida pelos *biochars* ter sido reduzida. Deste modo, este ensaio necessita de ser otimizado em trabalhos futuros.

4. Conclusões

Os *biochars* apresentaram uma composição rica em Si, em particular os *biochars* do processo de gasificação (CG1 e CG2), devido à utilização da casca de arroz como material precursor. O K apresentou-se também em concentrações elevadas em todos os *biochars* e no carvão ativado CP1_CO2, uma vez que é um dos metais alcalinos mais representativos em biomassas agrícolas e florestais.

Tanto os *biochars* quanto o carvão ativado CP1_CO2 apresentaram um carácter fortemente alcalino, resultado da quantidade matéria mineral que se encontra presente nas cinza destes materiais.

No conjunto dos quatro *biochars* produzidos no presente trabalho, a amostra CG1 foi a que apresentou a maior área específica ($A_{BET} = 169 \text{ m}^2/\text{g}$). Na caracterização textural dos carvões ativados (CP2_CO2-1 e CP2_CO2-2) verificou-se que a ativação física de duas horas promoveu a produção de um carvão (CP2_CO2-2) com maior área superficial ($A_{BET} = 748 \text{ m}^2/\text{g}$). O carvão ativado CP1_CO2, que resultou de trabalhos anteriores, apresentou uma área específica semelhante ($A_{BET} = 745 \text{ m}^2/\text{g}$) ao carvão (CP2_CO2-2).

Através dos resultados do estudo do efeito do pH inicial na remoção de P, concluiu-se que a capacidade de adsorção pode claramente ser reforçada pela ativação CP1_CO2, uma vez que este demonstrou o melhor desempenho. Dada a impossibilidade de se prosseguir os estudos com o carvão CP1_CO2 por falta de massa motivada pela avaria no forno de ativação, as condições de ensaio foram otimizadas para os quatro *biochars* com um pH inicial = 7,0, razão S/L de 1 g/L e concentração inicial de fósforo de 100 mg P/L.

Nos ensaios cinéticos de adsorção de P, o modelo que apresentou o melhor ajuste para todos os *biochars* foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

O tempo de contacto, após a realização do estudo cinético, foi definido nas 96 horas. Nestas condições, o *biochar* CG1 apresentou a maior capacidade de adsorção e a maior eficiência de remoção de P. A sua natureza alcalina, elevado conteúdo mineral e área específica relativamente elevada, promoveram a adsorção de P.

Na caracterização pós-adsorção foi possível concluir-se que a adsorção de P pode ter ocorrido por complexação iónica e precipitação do P com K, Ca e Mg.

Os eluatos dos *biochars* não revelaram evidências de ecotoxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri* após os ensaios de adsorção de P, o que indica que estes materiais não libertam substâncias que promovem ecotoxicidade aguda.

São necessários estudos complementares para se determinar os mecanismos detalhados e as características da remoção de fosfato pelos *biochars* produzidos. Contudo, os resultados obtidos permitem concluir que estes materiais podem contribuir para o desenvolvimento de meios de reciclagem e reutilização de P, mais económicos e sustentáveis, através dos processos termoquímicos de valorização de resíduos agrícolas e florestais.

5. Propostas de trabalho futuro

A realização deste trabalho permitiu produzir *biochars* e carvões ativados a partir de resíduos de biomassa e enriquecê-los com fósforo com o intuito de os utilizar como fertilizante.

No decorrer do trabalho surgiram questões para as quais não foi possível encontrar-se respostas por limitação de tempo. Neste contexto, consideram-se importantes as seguintes propostas para a continuação desta investigação:

- Estudo da viabilidade de efetuar tratamentos químicos pré/pós carbonização;
- Estudo completo de adsorção pelos carvões ativados destes *biochars*;
- Estudo da capacidade de adsorção dos *biochars* num efluente real;
- Otimizar o estudo de dessorção de fósforo;
- Estudo do efeito da aplicação de *biochar* no solo.

6. Referências bibliográficas

- Abioye, A.M., Nasir, F., 2015. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52, 1282–1293. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.129>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Aljeboree, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A.F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.* 10, S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Almeida, A.S., Marques, P., 2013. A importância da cultura do arroz em Portugal e no Mundo. A importância da Cult. do arroz em Port. e no. Mundo. *Boas Práticas no Cultiv. Arroz por Alagamento, em Port.* 28.
- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Foul, A.A., 2013. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 1183–1190. <https://doi.org/10.1002/jctb.4028>
- Amutio, M., Lopez, G., Alvarez, J., Moreira, R., Duarte, G., Nunes, J., Olazar, M., Bilbao, J., 2013. Pyrolysis kinetics of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 2682–2690. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.05.031>
- AZUR Environmental, 1998. Microtox Acute Toxicity Test. *Azur Environ.* 23. https://doi.org/10.1007/1-4020-3120-3_2
- Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Lopes, H., Fonseca, I., 2013. Removal of lead (Pb²⁺) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *J. Colloid Interface Sci.* 409, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.050>
- Bouatba, I., Bilali, L., Benchanaa, M., El-Hammoui, M., 2016. Decadmiation of Natural Phosphates by Heat Treatment and Hydrochloric Acid. *Asian J. Chem.* 28, 819–824. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2016.19528>
- Cardoso, S.C. da C., 2014. Solange Cristina da Cruz Cardoso Placas para a construção com base em carolo de milho. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Carvalho, C.S.M., 2014. Barreiras e oportunidades técnico-económicas à valorização dos resíduos da produção e processamento do arroz.
- Catalao, J., Matias, J., Nunes, L., 2018. Torrefaction of Biomass for Energy Applications: From Fundamentals to Industrial Scale.
- CELPA, 2016. Boletim Estatístico - CELPA. Lisboa, Portugal.
- CELPA, 2015. Melhor Eucalipto [WWW Document]. URL <http://www.celpta.pt/melhoreucalipto/o-eucalipto-em-portugal/> (accessed 7.2.18).
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C., Park, Y.-K., 2016. Production

- and utilization of biochar: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
- Chen, L., Chen, X.L., Zhou, C.H., Yang, H.M., Ji, S.F., Tong, D.S., Zhong, Z.K., Yu, W.H., Chu, M.Q., 2017. Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate. *J. Clean. Prod.* 156, 648–659. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.050>
- Correia, M.S.L., 2016. Remoção em fase líquida do fármaco diclofenac por adsorção em coluna de leito fixo com carvão vegetal ativado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Delgado, S.I.L., 2015. Obtenção de melaço rico em Xilitol a partir da biomassa de milho. Faculdade De Ciências E Tecnologia Universidade De Coimbra.
- Dias, D., Lapa, N., Bernardo, M., Godinho, D., Fonseca, I., Miranda, M., Pinto, F., Lemos, F., 2017. Properties of chars from the gasification and pyrolysis of rice waste streams towards their valorisation as adsorbent materials. *Waste Manag.* 65, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.011>
- European Commission, 2017a. Comunicação Da Comissão Ao Parlamento Europeu, Ao Conselho, Ao Comité Económico E Social Europeu E Ao Comité Das Regiões relativa à lista de 2017 das matérias-primas essenciais para a UE PT. Bruxelas.
- European Commission, 2017b. Study on the review of the list of Critical Raw Materials Criticality Assessments. <https://doi.org/10.2873/876644>
- European Commission, 2016. Resource Efficiency in Practice – Closing Mineral Cycles. <https://doi.org/10.2779/710012>
- European Commission, 2015. Comunicação Da Comissão Ao Parlamento Europeu, Ao Conselho, Ao Comité Económico E Social Europeu E Ao Comité Das Regiões: Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular. Bruxelas.
- Eurostat, 2017. Agriculture, forestry and fishery statistics, Statistical books. Luxembourg.
- Ferro, C.J., Ritz, E., Townend, J.N., 2015. Phosphate: are we squandering a scarce commodity? *Nephrol. Dial. Transplant.* 30, 163–168. <https://doi.org/10.1093/ndt/gfu295>
- Freitas, M.A., 2014. Gestão e Quantificação de Resíduos na Atividade Vitícola. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa.
- Gao, Y., Guo, X., Liu, Y., Fang, Z., Zhang, M., Zhang, R., You, L., Li, T., Liu, R.H., 2018. A full utilization of rice husk to evaluate phytochemical bioactivities and prepare cellulose nanocrystals. *Sci. Rep.* 8, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27635-3>
- Gatidou, G., Stasinakis, A.S., Iatrou, E.I., 2015. Assessing single and joint toxicity of three phenylurea herbicides using *Lemna minor* and *Vibrio fischeri* bioassays. *Chemosphere* 119, S69–S74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.030>
- Gil, A., 2017. Controlo De Acácias Invasoras Em Sítios De Importância Comunitária: Do Planeamento Aos Desafios Da Intervenção.
- Godinho, D.M.B., 2015. Estudo de carbonizados resultantes da gasificação e co-pirólise de resíduos da produção e processamento de arroz. Faculdade de Ciências e

Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

- Hale, S.E., Alling, V., Martinsen, V., Mulder, J., Breedveld, G.D., Cornelissen, G., 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere* 91, 1612–1619. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.057>
- Ho, Y.-S., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- ICNF, 2013. IFN6 – Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental em 1995, 2005 e 2010., 6º Inventário Florestal Nacional.
- INE, 2016. Estatísticas Agrícolas 2016.
- Instituto da Vinha e do Vinho, 2017. Portugal 2017.
- International Biochar Initiative, 2018. Biochar - biochar-international [WWW Document]. URL <https://www.biochar-international.org/biochar/> (accessed 8.4.18).
- invasoras, 2014. *Acacia dealbata* (mimosa) [WWW Document]. URL <http://invasoras.pt/wp-content/uploads/2012/10/Acacia-dealbata.pdf>
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Jung, K.-W., Hwang, M.-J., Ahn, K.-H., Ok, Y.-S., 2015. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 3363–3372. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0766-5>
- Kaikake, K., Sekito, T., Dote, Y., 2009. Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. *Waste Manag.* 29, 1084–1088. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.008>
- Kizito, S., Luo, H., Wu, S., Ajmal, Z., Lv, T., Dong, R., 2017. Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration. *J. Environ. Manage.* 201, 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.057>
- Krishna Veni, D., Kannan, P., Jebakumar Immanuel Edison, T.N., Senthilkumar, A., 2017. Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal. *Waste Manag.* 68, 752–759. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.032>
- Laghari, M., Naidu, R., Xiao, B., Hu, Z., Mirjat, M.S., Hu, M., Kandhro, M.N., Chen, Z., Guo, D., Jogi, Q., Abudi, Z.N., Fazal, S., 2016. Recent developments in biochar as an effective tool for agricultural soil management: a review. *J. Sci. Food Agric.* 96, 4840–4849. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7753>
- Lapa, N., Barbosa, R., Morais, J., Mendes, B., Méhu, J., Santos Oliveira, J.F., 2002. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Manag.* 22, 583–93. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00009-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00009-0)
- Lau, B.B.Y., Yeung, T., Patterson, R.J., Aldous, L., 2017. A Cation Study on Rice Husk Biomass Pretreatment with Aqueous Hydroxides: Cellulose Solubility Does Not

- Correlate with Improved Enzymatic Hydrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 5320–5329. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00647>
- Lou, K., Rajapaksha, A.U., Ok, Y.S., Chang, S.X., 2016. Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 28, 42–50. <https://doi.org/10.1080/09542299.2016.1165080>
- Lúcio, T.S.F., 2015. Regeneração do Eucalipto. O caso da Tapada Nacional de Mafra. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Madrid, R., Nogueira, C.A., Margarido, F., 2012. Production and Characterisation of Amorphous Silica from Rice Husk Waste, in: 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation. Porto, Portugal, pp. 10–13.
- Marchante, H., 2001. Invasão dos ecossistemas dunares portugueses por *Acacia*: uma ameaça para a biodiversidade nativa. Dep Botânica, FCTUC, Coimbra. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Monteiro, A.M., 2004. Eutrofização. Lisboa.
- Nartey, O.D., Zhao, B., 2014. Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2014/715398>
- Paiva, M.L., 2017. Valorização Energética e Material de Resíduos Lenhocelulósicos Pulverizados com Contaminação Polimérica. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- PanReac AppliChem, 2018. Potassium di-Hydrogen Phosphate for analysis, ACS [WWW Document]. URL https://www.itwreagents.com/download_file/tds/131509/en/tds_131509_en.pdf (accessed 6.9.18).
- Parvage, M.M., Ulén, B., Eriksson, J., Stroock, J., Kirchmann, H., 2013. Phosphorus availability in soils amended with wheat residue char. *Biol. Fertil. Soils* 49, 245–250. <https://doi.org/10.1007/s00374-012-0746-6>
- Pasek, M.A., 2008. Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 853–858. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708205105>
- Pimenta, S.F.P., 2012. Comparação entre a biorremediação de água natural e água residual utilizando *Chlorella vulgaris*. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- PubChem, 2018. Potassium phosphate, monobasic | KH_2PO_4 [WWW Document]. URL https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium_dihydrogen_phosphate#section=Top (accessed 6.12.18).
- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S., Ra, C., 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>
- Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., Huhnke, R., 2015. Recent advances in utilization of biochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>

-
- Reis, A.M.S., 2016. Avaliação da capacidade de adsorção de Cr^{3+} por dois carbonizados produzidos na gasificação de três biomassas nacionais. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Robert G. Wetzel, 1975. Limnologia, in: Gulbenkian, F.C. (Ed.), Limnologia. pp. 307–356.
- Rodrigues, P.C.M., 2013. Obtenção de microrganismos solubilizadores com potencial valor ecológico para uma agricultura sustentável. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa.
- Shepherd, J.G., Sohi, S.P., Heal, K. V, 2016. Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Res.* 94, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.038>
- Shi, Z., Liu, F., Yao, S., 2011. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Mater.* 26, 299–306. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60083-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60083-8)
- Speight, J.G., 2017. Chemical Transformations in the Environment, in: *Environmental Organic Chemistry for Engineers*. Elsevier, pp. 305–353. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804492-6.00007-1>
- Takaya, C.A., Fletcher, L.A., Singh, S., Okwuosa, U.C., Ross, A.B., 2016. Recovery of phosphate with chemically modified biochars. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1156–1165. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.011>
- Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Hu, X., Wang, X., Liu, S., Jiang, L., 2017. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour. Technol.* 227, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Tan, Z., Lin, C.S.K., Ji, X., Rainey, T.J., 2017. Returning biochar to fields: A review. *Appl. Soil Ecol.* 116, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.03.017>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Trazzi, P.A.A., Leahy, J.J.J., Hayes, M.H.B.H.B., Kwapinski, W., 2016. Adsorption and desorption of phosphate on biochars. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.005>
- Tripathi, M., Sahu, J.N.N., Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Vikrant, K., Kim, K.H., Ok, Y.S., Tsang, D.C.W., Tsang, Y.F., Giri, B.S., Singh, R.S., 2018. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Sci. Total Environ.* 616–617, 1242–1260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.193>
- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H., Deng, S., 2015.

- Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere* 119, 646–653. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>
- Wieczerezak, M., Namieśnik, J., Kudlak, B., 2016. Bioassays as one of the Green Chemistry tools for assessing environmental quality: A review. *Environ. Int.* 94, 341–361. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.017>
- Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., Zhao, Z., 2018. Phosphate and ammonium adsorption of sesame straw biochars produced at different pyrolysis temperatures. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 4320–4329. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0778-4>
- Yu, P., Xue, Y., Gao, F., Liu, Z., Cheng, X., Yang, K., 2016. Phosphorus Removal from Aqueous Solution by Pre- or Post-Modified Biochars Derived from Agricultural Residues. *Water, Air, Soil Pollut.* 227, 370. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3066-x>
- Zeng, Z., Zhang, S., Li, T., Zhao, F., He, Z., Zhao, H., Yang, X., Wang, H., Zhao, J., Rafiq, M.T., 2013. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *J. Zhejiang Univ. Sci. B* 14, 1152–1161. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1300102>
- Zhang, H., Chen, C., Gray, E.M., Boyd, S.E., Yang, H., Zhang, D., 2016. Roles of biochar in improving phosphorus availability in soils: A phosphate adsorbent and a source of available phosphorus. *Geoderma* 276, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.04.020>
- Zhao, S., Wang, B., Gao, Q., Gao, Y., Liu, S., 2017. Adsorption of phosphorus by different biochars. *Spectrosc. Lett.* 50, 73–80. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1287091>